

# Schrödingerin yhtälön sidottujen tilojen numeerisesta ratkaisemisesta

Joonas Koskinen  
joonas.a.koskinen@jyu.fi

Pro Gradu  
Fysiikan laitos  
Jyväskylän yliopisto

31. joulukuuta 2013

## **Tiivistelmä**

Esittelemme yksiulotteisen, ajasta riippumattoman, Schrödingerin yhtälön ja siihen liittyviä potentiaalikuoppia, eli reunaehtoja. Lisäksi esittelemme kolmeulotteisen, radiaalisen, Schrödingerin yhtälön ja tutkimme siihen liittyvän keskeissymmetrisen, vedynkaltaisen atomin potentiaalikuopan energian ominaisarvoja. Käymme läpi tärkeimpiä yksiulotteisen differentiaaliyhtälön ääriarvo-ongelman ratkaisemiseen soveltuvia numeerisia integroijia, joista johdamme yksinkertaisimmat ja lisäksi tutustumme muutamiin matriisimenetelmiin. Analysoimme eri menetelmien tarkkuutta ja yleistä soveltuvuutta Schrödingerin yhtälön energian ominaisarvojen etsimiseen silmämääräisesti ominaisfunktioyritteen graafista sekä automaattisesti. Havaintomme eri menetelmien tarkkuuksista ja löydetyt energian ominaisarvot ovat linjassa kirjallisuudessa ja julkaisuissa esitettyjen arvojen kanssa.

# Sisältö

<b>1</b>	<b>Johdanto</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Schrödingerin yhtälö</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Ohjelman kuvaus</b>	<b>6</b>
3.1	Rakenne . . . . .	6
3.2	Käyttöliittymä . . . . .	7
<b>4</b>	<b>Numeeriset menetelmät</b>	<b>7</b>
4.1	DY yhtälöryhmänä . . . . .	8
4.2	Yleisestä ratkaisumenetelmästä . . . . .	9
4.3	Eulerin menetelmä . . . . .	11
4.4	Verlet'n menetelmät . . . . .	12
4.4.1	Störmer-Verlet-menetelmä . . . . .	13
4.4.2	Leapfrog-menetelmä . . . . .	13
4.4.3	Nopeus-Verlet'n menetelmä . . . . .	15
4.5	Numerovin menetelmä . . . . .	16
4.6	Rungen ja Kuttan menetelmiä . . . . .	17
4.6.1	Neljännän kertaluvun Rungen ja Kuttan menetelmä . . . . .	18
4.6.2	Rungen, Kuttan ja Nyströmin menetelmä . . . . .	19
4.7	Virheen arviointi . . . . .	20
4.8	RKF45 . . . . .	22
4.9	Matriisimenetelmistä . . . . .	25
4.9.1	Verlet'n menetelmä matriisiesityksessä . . . . .	26
4.9.2	Numerovin menetelmä matriisiesityksessä . . . . .	27
4.9.3	Hückelin malli ja numeeriset menetelmät . . . . .	27
4.10	Numeerisesta normittamisesta . . . . .	28
4.11	Ominaisenergia automaattisesti . . . . .	29
<b>5</b>	<b>Potentiaalikuopat</b>	<b>30</b>
5.1	Äärellinen potentiaalilaatikko . . . . .	30
5.2	Ääretön potentiaalilaatikko . . . . .	33
5.3	Harmoninen värähtelijä . . . . .	34
5.4	Kolmeulotteinen harmoninen värähtelijä . . . . .	37
5.5	HO pallokoordinaateissa . . . . .	38
5.6	Vedynkaltainen atomi . . . . .	39
5.7	Gaussin potentiaali . . . . .	41
5.8	Potentiaalikuoppien upottaminen . . . . .	42

<b>6 Tulokset, analyysi ja päätelmät</b>	<b>43</b>
6.1 Hartreen yksiköt . . . . .	43
6.2 Analyttiset . . . . .	44
6.2.1 Harmoninen värähtelijä . . . . .	45
6.2.2 Ääretön potentiaalikuoppa . . . . .	46
6.2.3 Vedynkaltainen atomi . . . . .	46
6.3 Ei-analyttiset . . . . .	50
6.3.1 Äärellinen potentiaalikuoppa . . . . .	50
6.3.2 Gaussin potentiaali . . . . .	52
6.4 Päätelmät . . . . .	54
<b>A Tulostaulukot</b>	<b>59</b>
A.1 Harmoninen värähtelijä . . . . .	59
A.2 Ääretön potentiaalikuoppa . . . . .	62
A.3 Vedynkaltainen atomi . . . . .	65
A.4 Äärellinen potentiaalikuoppa . . . . .	68
<b>B Algoritmi</b>	<b>71</b>

# 1 Johdanto

Tässä Pro Gradu-työssä käsitellään *Schrödingerin yhtälön* (SY) numeerista ratkaisemista ja siihen liittyviä numeerisia menetelmiä. Työhön liittyviä tarkastelujen tekemistä varten on kehitetty tietokoneohjelma.

Schrödingerin yhtälö on *ominaisarvoyhtälö* ja sen ratkaisut ominaisfunktioita. Hamiltonin operaattori on järjestelmän energiaoperaattori, jolloin operaamalla sillä järjestelmän ominaisfunktioon saadaan ominaisfunktio kerrottuna vastaavalla energian ominaisarvolla. Yleensä SY:stä puhuttaessa viitataan juuri tähän ajasta riippumattomaan, pelkästään paikkakoordinaattien derivaattoja sisältävään SY:öön, jonka ratkaisut ovat niin sanottuja *stationaarisia tiloja*. Stationaarisuus tarkoittaa sitä, että havaittavien suureiden odotusarvot eivät muutu ajan funktiona, vaan tilan aikakehitys rajoittuu ajasta riippuvaan vaihetekijään.

Olemme jatkossa kiinnostuneet lähinnä *sidottujen tilojen* ja niitä vastaavien diskreettien ominaisarvojen ratkaisemisesta, erityisesti yhden hiukkasen järjestelmissä. Sidotuissa tiloissa hiukkasen liike on rajoitettu äärelliseen alueeseen ja tilan energia on alempi kuin energiataso kaukaisuudessa. Sidottujen tilojen vastakohtana ovat *vapaata hiukkasta* kuvaavat tilat, joissa hiukkanen liikkuu vapaasti reagoiden paikalliseen potentiaaliin. Kyseisten tilojen avulla voidaan tarkastella esimerkiksi sirontaprosesseja sekä tunneloitumista, mutta näitä aiheita ei tässä työssä käsitellä.

Schrödingerin yhtälön ratkaisemiseen on kehitetty kymmeniä menetelmiä, joista eksoottisempiin emme edes puutu. Kahdeksi perusmenetelmäksi voidaan tunnistaa Hamiltonin operaattorin *esittäminen äärellisessä* (tai enintään numeroituvasti äärettömässä) *kannassa* sekä *paikkaesityksen käyttäminen*. Matriisiesitys johtaa matriisin diagonalisointiongelmaan, johon on myös kehitetty lukuisia määriä menetelmiä. Tässä työssä keskitymme paikkaesitykseen ja tutkimme erityisesti ongelmia, jotka voidaan separoida täydellisesti siten, että ratkaistavaksi jää oleellisesti toisen kertaluvun yhden muuttujan lineaarinen differentiaaliyhtälö.

Tähän työhön kuuluva ohjelma ratkaisee SY:n numeerisesti eri potentiaalikuoppien määräämillä *reunaehdoilla*. Ohjelma käyttää hyväkseen tunnetuimpia numeerisia menetelmiä, jotka soveltuvat toisen kertaluvun DY:iden ratkaisemiseen. Menetelmät on kuvattu luvussa **Numeeriset menetelmät**. Koska ratkaisumenetelmät antavat vain approksimaation aaltofunktiosta, ei energian ominaisarvoa voida määrittää suoraan. Tämän takia käyttäjä antaa energian alkuarvauksen ja ohjelma tulostaa siihen liittyvän funktion eli *ominaisfunktioyritteen*.

Ohjelma laskee numeerisesti ominaisfunktioyritteen pisteitä kahdessa palassa. Laskenta aloitetaan potentiaalikuopan määräämistä reunaehdois-

ta ja energian ominisarvon alkuarvauksesta, joka on itse asiassa *ominaisarvoyrite*. Ominaisfunktion löytyminen edellyttää, että palojen liimauspisteissä eri alueiden funktioiden ja niiden derivaattojen arvot ovat samat. Koska funktion arvot sovitetaan samoiksi, riittävä ehto ominaisfunktion löytymiselle on, että derivaattojen arvot ovat samat. Tarkkuuden kannalta on järkevää, ettei liimauspiste ole liian lähellä funktion nollakohtaa, koska skaalaaminen suurentaa derivaatan virhettä “pienemmässä” osassa. Mikäli ominaisfunktioita ja vastaavaa ominisarvoa ei löydy, joudutaan ominisarvoa etsimään haarukoimalla. Tämä voidaan tehdä joko manuaalisesti tai automaattisesti. Menetelmissä, joissa saadaan pelkästään funktion arvo, joudutaan sovitusta tarkastelemaan kahdessa pisteessä, mutta tämä ei muuta etsintäalgoritmia merkittävästi.

Suoritettaessa etsintä käsin, energian arvoa korjataan oikeaan suuntaan, jotta derivaattojen sovitus paranee ja yritefunktio lähestyy tarkkaa ominaisfunktioita. Tällöin nollakohtien lukumäärää tarkkaillaan, jotta etsitty, oikea tila löydetään. Ohjelma voidaan asettaa etsimään ominisarvoja myös automaattisesti. Tällöin käyttäjä voi antaa energian alkuarvauksen, josta lähtien energiatiloja lähdetään hakemaan, joko ylös tai alaspäin. Käyttäjä voi myös käskä ohjelman laskea energiatiloja perustilalta ylöspäin, hakea tietyllä energiavälillä sijaitsevat ominaistilat tai hakea tiettyä sidottua tilaa.

Epälineaaristen järjestelmien tutkimus on edennyt viime vuosikymmenien aikana hyvää vauhtia siitä huolimatta, että yleisesti käytössä olevat menetelmät, joihin kvantisointi nojaa, kuten lineaarisuus ja superpositio-periaate eivät ole käytettävissä. Siten epälineaaristen järjestelmien kvantisointiin on kehitetty omat menetelmänsä [1]. Uusien menetelmien kehityksen myötä on löytynyt myös runsaasti integroituvia kvanttimekaanisia järjestelmiä erityisesti materiaalfysiikan alalta, mutta mukana on runsaasti myös ydinfysiikkaan, hiukkasfysiikkaan sekä säieteoriaan liittyviä ratkaisuja.

## 2 Schrödingerin yhtälö

Ajasta riippuva Schrödingerin yhtälö on ajan suhteen ensimmäisen kertaluvun differentiaaliyhtälö

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathbf{H}\Psi. \quad (1)$$

Yleensä järjestelmän energia säilyy, jolloin Hamiltonin operaattori ei riipu ajasta  $\mathbf{H} \neq \mathbf{H}(t)$ . Itse asiassa tässä työssä käytetty Schrödingerin kuva ei sovellu hyvin ajan suhteen muuttuvien järjestelmien kuvaamiseen, vaan sil-

loin täytyy käyttää joko Heisenbergin kuvaa, jossa operaattorit muuttuvat tai niin sanottua vuorovaikutuskuvaa [2].

Ajasta riippuva SY voidaan separoida käyttämällä yritettä  $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})f(t)$ , jossa  $\vec{r}$  kuvaa kaikkia muita koordinaatteja. Jakamalla yhtälö yritteellä saadaan yhtälö,

$$\frac{i\hbar}{f(t)} \frac{d}{dt} f(t) = \frac{1}{\psi(\vec{r})} \mathbf{H}\psi(\vec{r}) \quad (2)$$

Tämän yhtälön vasen puoli riippuu vain ajasta ja oikea puoli vain paikkakoordinaateista. Koska molempien puolien yksikkö on energian yksikkö, saadaan yhtälöryhmä

$$i\hbar \frac{d}{dt} f(t) = E f(t), \quad (3)$$

$$\mathbf{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (4)$$

Ensimmäisen yhtälön ratkaisu on

$$f(t) = C e^{-iEt/\hbar},$$

jossa voidaan valita  $C = 1$ . Ajasta riippuvan SY:n ratkaisu on siten

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar},$$

kunhan  $\psi(\vec{r})$  toteuttaa ajasta riippumattoman SY:n (4), jota usein sanotaan Schrödingerin yhtälöksi (SY).

Jatkossa tarkastelemme lähinnä yhden (spinittömän) hiukkasen järjestelmiä, joita vastaava Hamiltonin operaattori on  $\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t)$  ja vastaava aaltofunktio eli tilan paikkaesitys on muotoa  $\Psi(\vec{r}, t)$

Aaltofunktiot normitetaan todennäköisyystiheyden  $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$  avulla. Nyt kuitenkin on voimassa  $|e^{iEt/\hbar}| = 1$ , joten

$$|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = |\psi(\vec{r}) e^{iEt/\hbar}|^2 = |\psi(\vec{r})|^2. \quad (5)$$

Hiukkasen ja yleisemmin hiukkasten on aina löydettävä jostakin, joten normitusehtona toimii

$$\int_V |\psi(\vec{r})|^2 dV = 1, \quad (6)$$

kun järjestelmä on kolmeulotteinen ja vastaavasti  $x$ :lle yksiulotteisessa tapauksessa. Etsimme ratkaisuja lähinnä tapauksissa, joissa potentiaalikuoppa on yksiulotteinen, jolloin ratkaistava yhtälö on

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (7)$$

Kolmeulotteiseksi, ajasta riippumattomaksi Schrödingerin yhtälöksi saadaan vastaavasti

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r})+V(\vec{r})\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r}). \quad (8)$$

Mikäli potentiaali on keskeissäsymmetrinen, voidaan yhtälö kirjoittaa pallokoordinaattien avulla muodossa

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\psi(r,\theta,\phi) \\ +V(r)\psi(r,\theta,\phi)=E\psi(r,\theta,\phi), \quad (9)$$

kun  $x = r \sin\theta \cos\phi$ ,  $y = r \sin\theta \sin\phi$  ja  $z = r \cos\theta$ . Sijoittamalla yhtälöön yrite  $\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$ ,  $m = l, l-1, \dots, -l$ , voidaan yhtälö separoida, sillä differentiaalioperaattorin kulmariippuva osa on yksinkertaisesti  $L^2/(2mr^2)$ , jossa  $L^2 = \vec{L} \cdot \vec{L}$  on pyörimismääräoperaattorin neliö. Tällöin kulmaosan ratkaisuna toimivat ns. harmoniset pallofunktiot  $Y_{lm}$ , jotka ovat pyörimismäärän  $z$ -komponentin,  $L_z$ , ja neliön,  $L^2$ , ominaisfunktioita. Ne ovat normitettuja eli

$$\int_{\Omega} |Y_{lm}|^2 d\Omega = 1, \quad (10)$$

jossa  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$  on avaruuskulma-alkio.

Energian ominaisarvot riippuvat siis vain kvanttiluvuista  $n$  ja  $l$ . Siten radiaaliseksi eli säteittäiseksi yhtälöksi saadaan

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{nl}(r)}{dr}\right)\right]+\left[V(r)+\frac{\hbar^2l(l+1)}{2mr^2}\right]R_{nl}(r)=E_{nl}R_{nl}(r). \quad (11)$$

Muuttujanvaihdoilla  $u_{nl}(r) = rR_{nl}(r)$  saadaan yksiulotteisen SY:n muotoinen yhtälö

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u_{nl}(r)}{dr^2}+V_{\text{eff}}(r)u_{nl}(r)=E_{nl}u_{nl}(r), \quad (12)$$

jossa efektiivinen potentiaali on

$$V_{\text{eff}}(r)=\left[V(r)+\frac{\hbar^2l(l+1)}{2mr^2}\right]. \quad (13)$$

Yhtälö (12) on identtinen yksiulotteisen SY:n kanssa lukuunottamatta potentiaalitermiä  $V_{\text{eff}}$ , joka sisältää kvanttiluvusta  $l$  riippuvan termin. Lisäksi epärelativistisissa tapauksissa vaaditaan, että  $R_{nl}(r)$  on äärellinen, kun  $r = 0$ . Suoraviivainen tarkastelu osoittaa, että ratkaisuksi kelpaava radiaalinen aaltofunktio on muotoa [3]

$$R(r) \sim Cr^l, \text{ kun } r \rightarrow 0.$$



Käyttäytymisen lähellä origoa ratkaisee siis keskipakoispotentiaali, joka hajaanuu kuten  $r^{-2}$ . Tilavuuselementeistä seuraaviksi normituksiksi saadaan

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = \int_0^{\infty} |R(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{\infty} |u(r)|^2 dr = 1, \quad (14)$$

josta nähdään, että aaltofunktion  $u$  normitus on samankaltainen yksiulotteisen tapauksen kanssa

SY:n äärellisissä epäjatkuvuuskohdissa hiukkanen kokee äärettömän voiman  $F = -\frac{dV}{dx}$ . Luonnossa  $F$  on aina äärellinen. Koska hiukkanen voi tunnetuuta äärellisen potentiaalikuopan seinämän sisään, on aaltofunktion ja sen derivaatan oltava jatkuvia myös äärellisissä epäjatkuvuuskohdissa. Yhtälöstä (7) nähdään, että jos  $V(x)$  on äärellinen, on  $\frac{d^2\psi}{dx^2}$  oltava äärellinen. Ensimmäisen derivaatan jatkuvuus seuraa tästä integroimalla epäjatkuvuuskohdan  $x = a$  yli

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{a+\epsilon} - \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{a-\epsilon} = \int_{a-\epsilon}^{a+\epsilon} \frac{d^2\psi}{dx^2} dx \rightarrow 0, \quad \text{kun } \epsilon \rightarrow 0.$$

Siten aaltofunktion derivaatta  $d\psi/dx$  on jatkuva kohdassa  $x = a$ . Koska derivaatta on jatkuva, on myös itse aaltofunktio on jatkuva. Yleisemmin, mikäli kolmeulotteisessa avaruudessa potentiaalifunktiolla  $V(\vec{r})$  on äärellinen epäjatkuvuus kaksiulotteisella pinnalla  $S$ , tulee aaltofunktion  $\psi(\vec{r})$  ja sen gradientin  $\vec{\nabla}\psi(\vec{r})$  olla jatkuvia kyseisen pinnan läpi kuljettaessa.

Äärettömissä epäjatkuvuuskohdissa, joissa  $V(x) = \infty$  toisella puolella rajapistettä  $x_0$ , ei derivaatan jatkuvuutta voida enää vaatia, koska siitä seuraisi aaltofunktion häviäminen kaikkialla. Aaltofunktion jatkuvuus riittää, jolloin reunaehdoksi saadaan

$$\psi(x) = 0, \quad \text{jos } V(x) = \infty. \quad (15)$$

Vaatus yleistyy luonnollisella tavalla myös useampiulotteisiin tapauksiin, jolloin kolmeulotteisen potentiaalifunktion tapauksessa aaltofunktion on lähestyttävä nollaa, kun potentiaalifunktion arvo lähestyy ääretöntä.

Koska tässä työssä ratkotaan Schrödingerin yhtälöä numeerisesti, on syytä pystyä identifioimaan saadut ratkaisut yksikäsitteisesti. Valitsemme käytännön, jossa (pää)kvanttiluku  $n$  kertoo aaltofunktion tai radiaalisen aaltofunktion nollakohtien lukumäärän yksi- ja kolmeulotteisissa tapauksissa. Tällöin yhdessä ulottuvuudessa symmetristen yksiulotteisten potentiaalien aaltofunktioiden pariteetti on sama kuin  $(-1)^n$ . Kolmeulotteisissa potentiaaleissa pariteetti on  $(-1)^l$  ja vastaavasti  $n$  kertoo nollakohtien lukumäärän välillä  $(0, \infty)$ . Muutamia poikkeuksia numerointikäytännöstä esiintyy, mutta ne selitetään erikseen.

Edelleen havaitaan, että koska yhtälöissä (7) ja (12) ei esiinny 1. kertaluvun derivaattaa, toimivat eräät ratkaisumenetelmät niissä erityisen hyvin. Vaikka muuten kyseiset menetelmät olisivat lähinnä kuriositeettejä, muodostuvat ne tehokkaiksi ja mieleniintoisiksi vaihtoehdoiksi SY:n ratkaisemisessa. Tällaisia menetelmiä ovat Rungen, Kutan ja Nyströmin - menetelmä, sekä Numerovin menetelmä, jotka molemmat ovat nopeita ja tarkkoja työkaluja juuri tällaisten tehtävien ratkaisemiseen, jotka sisältävät vain 2. kertaluvun derivaattaa. Näiden menetelmien soveltaminen käytäntöön on suoraviivaista ja nopeaa, koska algoritmit ovat yksinkertaisia.

Algoritmien tarkkuutta on mahdollista tutkia ja vertailla, koska mukaan on otettu potentiaaliukuoppia, joissa SY ratkeaa analyttisesti. Tämän takia numeeristen menetelmien joukkoon on otettu mukaan myös selvästi epätarkkoja ja epästabiileja menetelmiä, jotka eivät sovellu näin suurta tarkkuutta vaativien tehtävien ratkaisemiseen. Algoritmien välistä vertailua voidaan suorittaa myös adaptiivisten ja ei-adaptiivisten menetelmien välillä. Adaptiiviset menetelmät ovat sellaisia menetelmiä, jotka muuttavat askelpituutta automaattisesti, jotta paikallinen virhe pysyisi pienenä.

## 3 Ohjelman kuvaus

Tässä luvussa kuvaillaan numeeristen menetelmien tutkimiseen tätä työtä varten kirjoitettu ohjelma. Ohjelman rakenne ja toiminnot esitellään yleisellä tasolla. Ohjelmointitekniset ratkaisut ovat pääosin tämän tekstin näkökulman ulkopuolella, elleivät ne suoraan vaikuta numeeristen menetelmien, potentiaaliukuoppien tai differentiaaliyhtälöiden implementointiin.

### 3.1 Rakenne

Ohjelma jakautuu kahteen osaan: kirjastoon ja käyttöliittymään. Kirjasto on kirjoitettu C++-kielellä ja käyttämällä mahdollisimman pitkälle standardikirjastoja. Matriisioperaatioita varten käytetään Eigen3-kirjastoa ja graafien tuottamiseen MathGL-kirjastoa. Molemmat ovat käännettävissä Linux- ja Windows-ympäristöissä. Käyttöliittymä on myös kirjoitettu C++-kielellä, käyttämällä QT4-kirjastoja.

Kirjasto koostuu neljästä luokasta: *cInfo*, *cNum*, *cPot* ja *cDY*. Käyttäjälle näkyvä osa on *cInfo*-luokka, joka sisältää julkisen käyttöliittymän ja pääsyn numeeristen menetelmien, potentiaaliukuoppien ja differentiaaliyhtälöiden metodeihin. Muut luokat ovat abstrakteja luokkia, joista varsinaiset menetelmät, potentiaaliukuopat ja Schrödingerin yhtälö on peritty. Tämän

rakenteen ansiosta numeeristen menetelmien ja potentiaali-kuoppien määrittäminen on yksinkertaista ja niitä voidaan lisätä jälkeenpäin helposti.

### 3.2 Käyttöliittymä

Käyttöliittymä on hyvin pelkistetty. Ikkunan vasemmassa laidassa ovat alavetovalikot potentiaali-kuoppien ja ratkaisijoiden valitsemista varten; kentät energian alkuarvauksen ja energian askelpituuden, sekä ratkaisijan askelpituuden, jousivakion ja kvanttiluvun  $l$  syöttämistä varten. Lisäksi löytyvät valintalaatikot kuvaajan tallentamiseksi tiedostoon ja automaattisen ominaisarvon etsijän käyttämiseksi, sekä (pää)kvanttiluvun  $n$  valikko. Näiden alla näytetään valitun potentiaali-kuopan kuvaaja. Suurimman osan ikkunasta vie ominaisfunktioehdokkaan kuvaaja ikkunan oikeassa laidassa.

Ohjelman käyttäminen on yksinkertaista: valitse haluttu potentiaali-kuoppa ja ratkaisija. Aseta energian alkuarvaus ja paina ”Calculate”-nappia. Normitettu ratkaisufunktion kuvaaja ilmestyy näkyviin. Ominaisfunktion etsiminen suoritetaan muuttamalla energian alkuarvausta. Tämä onnistuu viemällä kursori energian alkuarvauksen tekstikenttään ja painamalla ”nuoli ylöspäin” näppäintä tai käyttämällä hiiren rullaa. Uusi normitettu ratkaisufunktio piirretään joka kerta, kun energian alkuarvaus muuttuu.

## 4 Numeeriset menetelmät

Tässä luvussa esitellään käytettävät numeeriset menetelmät. Menetelmiä on paljon ja kattavampi johdanto aiheeseen löytyy viitteestä [4]. Valintakriteereinä on käytetty soveltuvuutta SY:n numeeriseen ratkaisemiseen, tarkkuutta, nopeutta ja algoritmin helppoutta. Tarkkuusvaatimuksesta on joidenkin menetelmien kohdalla joustettu, ja Eulerin menetelmä sekä Verlet’n menetelmä ovat mukana lähinnä helppoutensa ja nopeutensa vuoksi.

Differentiaaliyhtälöiden (DY) ja osittaisdifferentiaaliyhtälöiden (ODY) numeerinen ratkaiseminen sisältää nipun ongelmia. On valittava, halutaanko uhrata nopeutta tarkkuuden hyväksi vai päin vastoin. Lisäksi menetelmät on valittava oikein, koska kaikki menetelmät eivät sovellu automaattisesti kaikenlaisien DY:iden ratkaisemiseen. Esimerkiksi sellaisille kankeille ODY:ille, joiden sisältämät muuttujat vaihtelevat hyvin erilaisilla aikaskaloilla tuottavat helposti suuria virheitä.

Tällaisia ongelmia varten on kehitetty omat menetelmänsä, kuten BDF (backward differentiation formulae), implisiittiset Rungen ja Kutan menetelmät, sekä implisiittinen Eulerin menetelmä. Implisiittinen Eulerin menetelmä poikkeaa tässä työssä esitellystä Eulerin menetelmästä siten, et-

tä integraalitermiä approksimoidaan lausekkeella  $g(x_{n+1}, f_{n+1})(x_{n+1} - x_n)$ . Tässä integroitava arvo on otettu välin päätepisteestä. Menetelmien yksityiskohtaisemmat esittelyt löytyvät viitteistä [4, 5, 6], joissa on osoitettu ratkaisujen olemassaolo ja tutkittu menetelmien stabiilisuutta tarkemmin.

Tarkkuutta menetelmältä vaaditaan silloin, kun ominaistiloihin liittyvä tilatiheys ([ominaistiloja/energian yksikkö]) on suuri, jolloin tilanteeseen sopimattomalla menetelmällä jää ratkaisufunktioita löytymättä. Tilannetta voi korjata tiettyyn rajaan asti askelpituutta lyhentämällä, mutta liian pienillä askelilla virhe alkaa taas kasvaa [4]. Ongelmaksi jää tunnistaa tilanne, jossa menetelmän tarkkuus ei enää riitä. Toinen vaativa tilanne on sellainen, jossa ratkaisulla on suuri määrä nollakohtia, jolloin aaltofunktio oskilloi voimakkaasti. Tällöin askelpituuden pienentäminen parantaa mahdollisuuksia löytää oikea ratkaisu, mutta menetelmässä ei saa olla lainkaan kertyviä virheitä. Jos virhe voidaan hallita, on mahdollista määrittää varsin tarkasti tiloja, joissa nollakohtia on todella paljon, esimerkiksi jopa  $n \sim 10^3$ .

Yleisimmin käytetyt ja tässäkin työssä useimmat esitellyt menetelmät soveltuvat suoraan vain ensimmäisen kertaluvun differentiaaliyhtälöiden ratkaisemiseen. Seuraavaksi käsitellään tällaisten menetelmien soveltamista korkeampien kertalukujen DY:iden ratkaisujen tutkimiseen.

#### 4.1 DY:n esittäminen matalamman kertaluvun differentiaaliyhtälöryhmänä

Numerovin sekä Runge, Kutan ja Nyströmin menetelmät soveltuvat suoraan SY:n tyyppisten DY:iden numeeriseen ratkaisemiseen, mutta osa myöhemmin esiteltävistä menetelmistä toimii suoraan vain ensimmäisen kertaluvun DY:ille. Tämän takia toinen derivaatta on approksimoitava tai sitten ratkaistava DY on esitettävä ensimmäisen kertaluvun DY:iden ryhmänä.

Yleisesti korkeamman kertaluvun DY:t voidaan ja kannattaa aina ilmaista ensimmäisen kertaluvun DY:iden ryhmänä numeerisia laskutoimituksia varten.

Olkoon  $n$ :n kertaluvun DY

$$y^{(n)} = f(x, y, y', y'', \dots, y^{(n-1)})$$

ja alkuehdot  $y(x_0) = C_1, y'(x_0) = C_2, \dots, y^{(n-1)}(x_0) = C_n$ . Merkitsemme  $y_1 = y$ ,

$y_2 = y', y_3 = y'', \dots, y_n = y^{(n-1)}$ , jolloin

$$\begin{aligned} y_1' &= y_2 \\ y_2' &= y_3 \\ &\vdots \\ y_{n-1}' &= y_n \\ y_n' &= f(x, y_1, y_2, \dots, y_n). \end{aligned} \tag{16}$$

Siten alkuehdot ovat  $y_1(x_0) = C_1, y_2(x_0) = C_2, \dots, y_n(x_0) = C_n$ .

Schrödingerin yhtälöstä saadaan differentiaaliyhtälöryhmä seuraavasti:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) &= E\psi(x) \\ \Rightarrow \psi''(x) &= \frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E)\psi(x). \end{aligned} \tag{17}$$

Valitaan alkuehdot  $\psi(x_0) = C_1, \psi'(x_0) = C_2$  ja merkitään  $\psi' = \phi, \phi' = \psi''$ , jolloin saadaan

$$\begin{aligned} \psi'(x) &= \phi(x) \\ \phi'(x) &= \frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E)\psi(x). \end{aligned} \tag{18}$$

Yhtälö (17) on kirjoitettu juuri tässä muodossa Schrödingerin yhtälöä kuvaavan luokan lähdekoodiin, tähän työhön liittyvässä tietokoneohjelmassa. Teoriassa ohjelma pystyy etsimään ratkaisuja kaikille samaa muotoa oleville toisen kertaluvun differentiaaliyhtälöille.

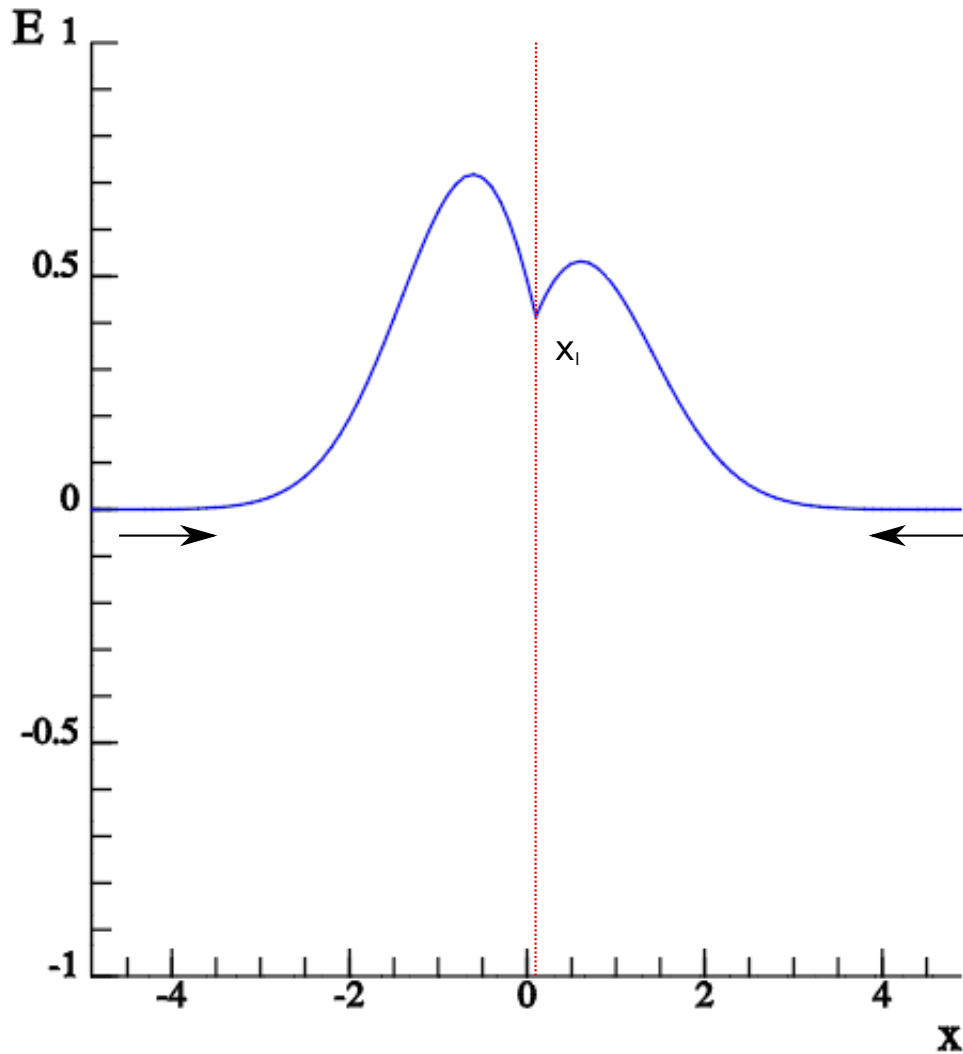
Seuraavaksi esittelemme miten yksiulotteinen differentiaaliyhtälö ratkaistaan yleisesti käytössämme olevilla numeerisilla integrointimenetelmillä.

## 4.2 Yleisestä ratkaisumenetelmästä

Numeerisilla integrointimenetelmillä voi ratkaista differentiaaliyhtälön alkuarvo-ongelman esimerkiksi siten, että aloitetaan integrointi ensimmäisestä alkuarvosta ja edetään kohti toista alkuarvoa. Kun menetelmä pysähtyy, tutkitaan onko toinen alkuarvo saavutettu. Jos on, ratkaisu on löytynyt; jos taas ei, saatu ratkaisuyrite ei ole kyseisen differentiaaliyhtälön ratkaisu ja parametrien muuttamisen jälkeen on yritettävä uudestaan.

Olemme valinneet käyttöön toisen menetelmän, jossa laskenta aloitetaan molemmista alkuarvoista ja menetelmät etenevät askel askeleelta kohti ennalta määritettyä *liimauspistettä*  $x_l$ , jossa menetelmän suorittaminen

pysähtyy. Ratkaisuyrite koostuu siis kahdesta palasta:  $f_+(x)$ ,  $x \in [x_a, x_l]$ , jossa integroijan askelpituus on ollut positiivinen ja  $f_-(x)$ ,  $x \in [x_l, x_b]$ , jossa askelpituus on ollut negatiivinen.



Kuva 1: Ratkaisuyrite Schrödingerin yhtälölle harmonisen värähtelijän potentiaalissa, kun  $E = 1,000$  [E], askelpituus  $0,1$  [l], ratkaisija neljännen kertaluvun Runge-Kutta

Tämän menetelmän etuna on se, että molemmat alkuehdot ovat täyttyneet jo heti ohjelman suorituksen alusta. Ongelmaksi jää ratkaisun tunnis-

taminen. Tämä ongelma ratkeaa, erityisesti SY:n tapauksessa nojaamalla fysikaalisen aaltofunktion vaatimuksiin: aaltofunktio on kaikkialla äärellinen, jatkuva ja jatkuvasti differentioituva funktio. Tästä seuraa, että liimauspisteessä  $x_l$  aaltofunktion on oltava jatkuva ja differentioituva. Muussa tapauksessa ratkaisuyrite ei ole aaltofunktio.

Kuvassa 1 on aaltofunktioyrite, joka ei ole SY:n ratkaisu, sillä vaikka funktion arvot eivät hajaannu ääriarvopisteiden  $\{-5, 5\}$  ympäristössä ja funktio on jatkuva, se ei ole kaikkialla differentioituva. Tarkemmin, aaltofunktioyrite ei ole differentioituva liimauspisteessä  $x_l$ .

On selvää, että ratkaisun tunnistamiseksi on tutkittava liimauspisteen ympäristöä. Tämä voidaan tehdä silmämääräisesti, jolloin riittää, että ympäristö näyttää sileältä. Tunnistaminen voidaan automatisoida ja näin on myös tehty. Kuvaus ja algoritmi löytyvät luvusta (4.11).

Seuraavaksi esittelemme SY:n ratkaisemiseen käyttämiämme menetelmiä, joista ensimmäisenä epätarkka, mutta historiallisesti merkittävä integroija.

### 4.3 Eulerin menetelmä

Eulerin menetelmä voidaan johtaa yleisen alkuarvo-ongelman  $f' = g(x, f)$ ,  $f(x_0) =: f_0$  kautta diskretoimalla siten, että  $x_1 = x_0 + \xi$ ,  $x_2 = x_0 + 2\xi, \dots, x_n = x_0 + n\xi$ , missä  $h \in \mathbb{R}$  ja  $h > 0$ .

Ratkaistaan DY integroimalla mielivaltaisten välien  $[x_n, x_{n+1}]$  yli, jolloin

$$\int_{x_n}^{x_{n+1}} f'(x) dx = \int_{x_n}^{x_{n+1}} g(x, f) dx. \quad (19)$$

Vasen puoli voidaan integroida suoraan, mutta oikealle puolelle tehdään oletus, että  $g(x, f)$  muuttuu vain vähän kun  $x \in [x_n, x_{n+1}]$ , jolloin  $g(x, f) \approx g(x_n, f_n)$ . Funktiolle  $f$  saadaan tällöin iteratiivinen lauseke

$$f_{n+1} = f_n + g(x_n, f_n) \underbrace{(x_{n+1} - x_n)}_h. \quad (20)$$

Toisin sanoen

$$f_{n+1} = f_n + h g(x_n, f_n). \quad (21)$$

Menetelmän virhe löytyy vertaamalla yhtälöä (21) Taylorin polynomikehitelmään funktiolle  $f$

$$f(x) = f(a) + \underbrace{f'(a)}_{g(a, f_a)} \underbrace{(x-a)}_h + \frac{1}{2!} f''(a) (x-a)^2 + \dots + \frac{1}{n!} f^{(n)}(a) (x-a)^n, \quad (22)$$

josta nähdään, että virhe on luokkaa  $O(h^2)$ .

Eulerin menetelmän sovellus Schrödingerin yhtälölle saadaan, kun SY kirjoitetaan ensimmäisen kertaluvun differentiaaliyhtälöiden ryhmänä, jolloin saadaan

$$\psi_{n+1} = \psi_n + \xi \phi_n \quad (23)$$

$$\phi_{n+1} = \phi_n + \xi \frac{2m}{\hbar^2} (V_n - E) \psi_n. \quad (24)$$

Eulerin menetelmä on yksinkertainen ja nopea tapa saada karkea arvio differentiaaliyhtälön käyttäytymisestä. Menetelmä ei ole kovin tarkka ja on pidettävä huolta siitä, että saatuihin tuloksiin ei luoteta liikaa. Esimerkiksi simuloitaessa järjestelmää, jossa kuu kiertää maata, käy hyvin nopeasti niin, että kuun kiertorata ei ole vakaa. Eulerin menetelmän epätarkkuuden takia järjestelmä joko menettää tai saa lisää energiaa 'tyhjästä'. Esimerkiksi Garcia [7] kuvaa hyvin tunnetun esimerkin, jossa matemaattisen heilurin amplitudi kasvaa ajan kuluessa.

Taylorin lauseesta [8] saadaan ensimmäisen kertaluvun Taylorin polynomi

$$f'_n = \frac{f_{n+1} - f_n}{\xi} - \frac{1}{2} \xi f''(\beta), \quad (25)$$

jossa  $\beta \in [x, x + \xi]$ . Taylorin lause antaa yhtälön, mutta ei  $\beta$ :n arvoa.

Eulerin menetelmää voidaan soveltaa itseensä, mikä tuottaa yhtälön

$$f''_n = \frac{f'_{n+1} - f'_n}{\xi} = \frac{f_{n+2} - 2f_{n+1} + f_n}{\xi^2}. \quad (26)$$

Tällä tavalla saadaan nopea arvio toisen kertaluvun derivaatalle. Tämä on indeksejä vaille sama menetelmä, kuin seuraavaksi esiteltävä hieman tarkempi menetelmä.

## 4.4 Verlet'n menetelmät

Verlet'n menetelmät on menetelmäperhe yksinkertaisia ja nopeita numeerisia menetelmiä. Molekyylidynamiikassa ja useita kappaleita tai suurta nopeutta vaativissa tehtävissä näitä menetelmiä on käytetty jo pitkään. Ensimmäisenä yksinkertaisinta Störmer-Verlet-menetelmää käytti *Jean Baptiste Delambre* jo vuonna 1792 julkaistussa taulukossaan Jupiterin, Saturnuksen, Uranuksen ja Jupiterin kiertolaisten radoista [9]. Menetelmät on löydetty yhä uudelleen historian saatossa ja nimensä ne ovat saaneet fyysikko *Loup Verlet*'n mukaan.



#### 4.4.1 Störmer-Verlet-menetelmä

Störmer-Verlet-algoritmi (myöhemmin Verlet'n) seuraa yksinkertaisesti summaamalla Taylorin kehitelmät funktioille  $f_{n+1}$  ja  $f_{n-1}$  termeittäin yhteen

$$f_{n+1} = 2f_n - f_{n-1} + \xi^2 f_n'' + O(\xi^4). \quad (27)$$

Menetelmän virhe on kaksi kertalukua pienempi kuin Eulerin menetelmässä, mutta menetelmä on silti lähes yhtä nopea, mikä tekee Verlet'n algoritmista varteenotettavan vaihtoehdon simulaatioihin, joissa käsitellään suuria määriä kappaleita. Esimerkiksi molekyyliidynamiikan alalla Verlet'n algoritmi ja hieman muokattu nopeus-Verlet ovat laajalti käytössä. Molekyyliidynamiikassa kiihtyvyys saadaan suoraan Newtonin laista, johon sijoitetaan hiukkaseen vaikuttavat voimat. Schrödingerin yhtälössä itse yhtälö antaa arvon toisen kertaluvun derivaatalle.

Toisaalta  $f''(x)$  voidaan myös ratkaista yhtälöstä (27), jolloin saadaan

$$f''(x) = \frac{f_{n+1} - 2f_n + f_{n-1}}{\xi^2} + O(\xi^2). \quad (28)$$

Sijoittamalla tämä SY muuttuu erotusyhtälöksi

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\psi_{n+1} - 2\psi_n + \psi_{n-1}}{\xi^2} \right] + V_n \psi_n = E \psi_n. \quad (29)$$

Huomaa, että menetelmä ei ole itsestään käynnistyvä, vaan se tarvitsee kaksi oikeaa arvoa toimiakseen. Tällöin onkin hyödyllistä, jos ensimmäinen arvo on nolla, jolloin toinen arvo voidaan saada normituksesta. Näin käy esimerkiksi parillisten, yksiulotteisten potentiaalien parittomille ratkaisuille, kun lähtöpiste  $x_0 = 0$  ja pallosymmetristen potentiaalintapauksessa funktiolle  $u(r)$ , joka käyttäytyy origon lähellä kuten  $u \sim r^{l+1}$ , jossa  $l$  on pyörimismääräkvanttiluku.

Tietyissä erikoistapauksissa tämä erotusyhtälö (29) voidaan ratkaista suoraan joko tarkasti tai asympotoottisessa mielessä [10, 11]. Harmonisen värähtelijän tai vetyatomin SY:ssä tarkka ratkaisu tunnetaan ja erotusyhtälön ratkaisut valitaan siten, lähestyvät klassisen ongelman ratkaisua, kun  $\xi \rightarrow 0$ . Aihetta käsitellään tarkemmin kyseisten potentiaalientyhteydessä.

Verlet'n menetelmä ei anna suoraan nopeuksia, vaan ne on approksimoitava erikseen. Seuraavana esittelemme muunnoksen tästä menetelmästä, joka korjaa tämän puutteen.

#### 4.4.2 Leapfrog-menetelmä

Leapfrog [7] on verlet'n menetelmän versio, jossa ensimmäisen derivaatan, tässä tapauksessa nopeuden  $v = \dot{x}$ , arvot lasketaan paikan hilapisteiden

puolivälissä  $t_{i \pm \frac{1}{2}}$ . Menetelmä voidaan johtaa laskemalla Taylorin polynomi ensin paikan  $x(t + \xi)$  suhteen, jolloin saadaan

$$x(t + \xi) = x(t) + \underbrace{\xi \dot{x}(t) + \frac{1}{2} \xi^2 \ddot{x}(t)}_{\xi v(t + \frac{1}{2} \xi)} + O(\xi^3) \quad (30)$$

$$\Rightarrow x(t + \xi) = x(t) + \xi v \left( t + \frac{1}{2} \xi \right) + O(\xi^3). \quad (31)$$

Vastaavasti laskemalla kehitelmä nopeudelle saadaan

$$v(t + \xi) = v(t) + \xi \dot{v}(t) + \frac{1}{2} \xi^2 \ddot{v}(t) + O(\xi^3) \quad (32)$$

$$\Rightarrow v(t + \xi) = v(t) + \xi a \left( t + \frac{1}{2} \xi \right) + O(\xi^3), \quad (33)$$

joka sisältää kiihtyvyyden  $a$  lausekkeen puolikkaan askeleen jälkeen. Siirtämällä hilapisteitä nopeuden lausekkeessa puoli askelta taaksepäin  $t := t - \frac{1}{2} \xi$ , paikalle ja nopeudelle voidaan lyhennettyä merkintää käyttäen kirjoittaa

$$x_{n+1} = x_n + \xi v_{n+\frac{1}{2}} \quad (34)$$

$$v_{n+\frac{1}{2}} = v_{n-\frac{1}{2}} + \xi a_n. \quad (35)$$

Menetelmä on toista kertalukua ja siten tarkempi, kuin Eulerin menetelmä, mutta vaatii käynnistyäkseen kaksi alkuarvoa, joista nopeuden lausekkeena voi virheiden vähentämiseksi käyttää seuraavaa

$$v_{-\frac{1}{2}} = v_0 + \frac{\xi}{2} a_0. \quad (36)$$

Leapfrog-menetelmän etuina ovat nopeus ja symmetrisyys ajan suhteen. Symmetrisyys ajan suhteen tarkoittaa sitä, että pyöristysvirheitä lukuunottamatta taaksepäin otetut askeleet tuovat menetelmän takaisin täsmälleen jo laskettuun pisteeseen vaikka menetelmä on vain toista kertalukua. Integroinnissa tehtyjen virheiden kumoutuminen voidaan nähdä laskemalla menetelmän yksi aika-askel  $\xi$  eteenpäin ja sitten taaksepäin, jolloin  $\{x_n, v_{n-\frac{1}{2}}\} \rightarrow \{x_{n+1}, v_{n+\frac{1}{2}}\} \rightarrow \{x_n, v_{n-\frac{1}{2}}\}$

$$x_n = x_{n+1} - \xi v_{n+\frac{1}{2}} = (x_n + \xi v_{n+\frac{1}{2}}) - \xi v_{n+\frac{1}{2}} = x_n \quad (37)$$

$$v_{n-\frac{1}{2}} = v_{n+\frac{1}{2}} - \xi a_n = (v_{n-\frac{1}{2}} + \xi a_n) - \xi a_n = v_{n-\frac{1}{2}}. \quad (38)$$

Schrödingerin yhtälöön menetelmää voidaan soveltaa helposti kirjoittamalla SY kahden ensimmäisen kertaluvun differentiaaliyhtälön ryhmänä, jolloin saadaan

$$\psi_{n+1} = \psi_n + \xi \phi_{n+\frac{1}{2}} \quad (39)$$

$$\phi_{n+\frac{1}{2}} = \phi_{n-\frac{1}{2}} + \xi \frac{2m}{\hbar^2} (V_n - E) \psi_n. \quad (40)$$

Seuraavaksi esittelemme numeerisesti Leapfrog - menetelmää hieman raskaamman, mutta suurta nopeutta vaativissa tehtävissä erittäin käyttökelpoisen menetelmän.

#### 4.4.3 Nopeus-Verlet'n menetelmä

Nopeus-Verlet (NV) eroaa Verlet'n menetelmästä siten, että se sisältää eksplisiittisesti nopeustermiä. Tästä nimitys Nopeus-Verlet. NV on erittäin käyttökelpoinen erityisesti molekyyliidynamiikan simulaatioissa, koska se on laskennallisesti kevyt ja yleistyy helposti useampaan ulottuvuuteen.

Johdamme seuraavassa NV:n iteratiiviset yhtälöt lähtemällä liikkeelle klassisen mekaniikan voiman määritelmästä

$$F(x(t)) = m\ddot{x} \Rightarrow \ddot{x} = \frac{F(x(t))}{m}. \quad (41)$$

Tämä on ajan suhteen 2. kl:n DY, joka voidaan kirjoittaa 1. kl:n ryhmänä, jolloin saadaan

$$\begin{aligned} \dot{x}(t) &= v(t) \\ \dot{v}(t) &= \frac{F(x(t))}{m}. \end{aligned}$$

Seuraavaksi kirjoitamme paikan  $x_{n+1} := x(t + \xi)$  ja nopeuden  $v_{n+1} := v(t + \xi)$  seuraavat askeleet Taylorin summina, jolloin saadaan

$$x_{n+1} = x_n + \xi \dot{x}_n + \frac{\xi^2}{2} \underbrace{\ddot{x}_n}_{\frac{F(x_n)}{m}} + O(\xi^3) \quad (42)$$

$$v_{n+1} = v_n + \xi \underbrace{\dot{v}_n}_{\frac{F(x_n)}{m}} + \frac{\xi^2}{2} \ddot{v}_n + O(\xi^3). \quad (43)$$

Nopeuden,  $v_{n+1}$ , lausekkeessa esiintyvälle toiselle derivaatalle,  $\ddot{v}_n$ , saamme arvion muodostamalla kiihtyvyyden,  $\dot{v}_n$ , Taylorin summan. Tällöin

$$\dot{v}_{n+1} = \dot{v}_n + \xi \ddot{v}_n + O(\xi^2),$$

josta kertomalla puolittain  $\xi/2$ :lla ja järjestelemällä termit uudestaan saadaan

$$\frac{\xi^2}{2}\ddot{v}_n = \frac{\xi}{2}\left(\underbrace{\dot{v}_{n+1}}_{\frac{F(x_{n+1})}{m}} - \underbrace{\dot{v}_n}_{\frac{F(x_n)}{m}}\right) + O(\xi^3).$$

Sijoittamalla tämä lausekkeeseen (43) ja sieventämällä saamme lopulliset yhtälöt

$$x_{n+1} = x_n + \xi v_n + \frac{\xi^2}{2m}F(x_n) + O(\xi^3) \quad (44)$$

$$v_{n+1} = v_n + \frac{\xi}{2m}(F(x_n) + F(x_{n+1})) + O(\xi^3). \quad (45)$$

Vastaavasti Schrödingerin yhtälölle saadaan

$$\psi_{n+1} = \psi_n + \xi\phi_n + \frac{\xi^2}{2}\frac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E)\psi_n \quad (46)$$

$$\phi_{n+1} = \phi_n + \frac{\xi}{2}\frac{2m}{\hbar^2}[(V_n - E)\psi_n + (V_{n+1} - E)\psi_{n+1}] \quad (47)$$

Olemme nyt esitelleet yksinkertaisimmat menetelmät. Seuraavaksi siirrymme monimutkaisempien ja tarkempien menetelmien tarkasteluun. Esittelemme menetelmät, joiden virheet ovat yleensä huomattavasti pienempiä, kuin edellä mainittujen, mutta ne ovat raskaampia laskea ja työläempiä ohjelmoida. Seuraavat menetelmät ovat yleisesti käytössä silloin, kun vaaditaan hyvää tarkkuuden ja nopeuden kompromissia. Schrödingerin yhtälön tapauksessa erittäin nopean ja tarkan menetelmän esittelemme seuraavaksi.

## 4.5 Numerovin menetelmä

Numerovin menetelmä soveltuu käytettäväksi differentiaaliyhtälöille, jotka ovat muotoa

$$f''(x) = g(x)f(x). \quad (48)$$

Lähdetään liikkeelle Taylorin sarjakehitelmästä funktioille  $f_{n+1} := f(x + \xi)$  ja  $f_{n-1} := f(x - \xi)$  siten, että lasketaan kehitelmät termeittäin yhteen, jolloin saadaan

$$f_{n+1} = 2f_n - f_{n-1} + \xi^2 f_n'' + \frac{\xi^4}{12} \underbrace{f_n^{(4)}}_{\frac{d^2}{dx^2}(f_n'')} + O(\xi^6). \quad (49)$$

Sijoitetaan differentiaaliyhtälö (48) kehittämään (49) kuten yllä. Sen jälkeen saadun funktion toinen derivaatta approksimoidaan (28):n avulla, mikä tuottaa yhtälön

$$f_{n+1} = 2f_n - f_{n-1} + \xi^2 f_n g_n + \frac{1}{12} \xi^2 [f_{n+1} g_{n+1} - 2f_n g_n + f_{n-1} g_{n-1}] + O(\xi^6).$$

Nyt järjestelemällä termit uudestaan saadaan

$$f_{n+1} = \frac{2f_n \left(1 + \frac{5}{12} \xi^2 g_n\right) - f_{n-1} \left(1 - \frac{1}{12} \xi^2 g_{n-1}\right)}{1 - \frac{1}{12} \xi^2 g_{n+1}} + O(\xi^6). \quad (50)$$

Etsitty Numerovin menetelmän sovellus saadaan kirjoittamalla SY (7) muodossa

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = - \underbrace{\frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)]}_{g(x)} \underbrace{\psi(x)}_{f(x)},$$

jolloin määrittelemällä  $\Psi(x) := \Psi_n$  ja  $\Psi(x \pm \xi) := \Psi_{n \pm 1}$ , sekä sijoittamalla  $g(x)$  kehittämään (50), mikä tuottaa yhtälön

$$\Psi_{n+1} = \frac{2\Psi_n \left(1 + 5\beta[E - V_n]\right) - \Psi_{n-1} \left(1 - \beta[E - V_{n-1}]\right)}{1 - \beta[E - V_{n+1}]}, \quad (51)$$

jossa

$$\beta = -\frac{1}{6} \frac{m}{\hbar^2} \xi^2.$$

Kertoimen  $\beta$  yksikkö on (energian yksikkö)<sup>-1</sup>. Tätä muistuttavia kertoimia esiintyy monessa paikassa, myös itse energian ominaisarvoissa.

Numerovin menetelmä on erittäin tarkka ja nopea, kun kyseessä on Schrödingerin yhtälön tyyppinen differentiaaliyhtälö, joka ei sisällä ensimmäisen kertaluvun derivaattaa, mutta se ei sovellu kaiken tyyppisten DY:iden ratkaisemiseen. Koska tämäntyyppisten ongelmien lisäksi löytyy suuri joukko erityyppisiä differentiaaliyhtälöitä, on selvästi tarvetta yleisemmälle menetelmälle. Seuraavaksi käsittelemme tällaisten menetelmien joukkoa.

## 4.6 Rungen ja Kuttan menetelmiä

Rungen ja Kuttan (RK) menetelmät ovat numeeristen menetelmien työhevoisia differentiaaliyhtälöiden ratkaisemisessa. Niillä päästään hyvään tarkkuuteen isossa osassa tapauksia ja implementoinnin helppous puoltaa RK-menetelmien käyttöä erityisesti silloin, kun paremmin soveltuvaa menetelmää ei tunneta. Yleensä RK ei ole nopein vaihtoehto, mutta se on hyvä kompromissi nopeuden ja tarkkuuden välillä.

RK-menetelmät toimivat siten, että ne laskevat useamman Eulerin menetelmän tyyppisen askeleen ja käyttävät näitä pisteitä tarkemman arvion laskemiseen. Tämä arvio vastaa virheeltään  $n$ :n kertaluvun Taylorin polynomin virhettä ratkaistavalle funktiolle  $f$ . Vastaavaa polynomin astetta  $n$  sanotaan menetelmän kertaluvuksi (kl). Menetelmänä RK on itsestään käynnistyvä, jolloin hyvän alkuarvauksen valitseminen ei ole ongelma.

#### 4.6.1 Neljännen kertaluvun Runge ja Kuttan menetelmä

Tämä on klassinen RK-menetelmä, joka on saanut nimensä Carl Runge ja Wilhelm Kuttan mukaan. Neljännen kl:n RK tässä muodossa soveltuu muotoa  $f' = g(x, f)$  olevien differentiaaliyhtälöiden ratkaisemiseen. Tätä menetelmää varten SY on kirjoitettava 1. kl:n differentiaaliyhtälöiden ryhmänä kuten yhtälössä (16).

Olkoon  $f_{n+1} := f(x_n + \xi)$  ja valitaan aputekijät

$$k_1 = \xi \cdot g(x_n, f_n), \quad (52)$$

$$k_2 = \xi \cdot g\left(x_n + \frac{\xi}{2}, f_n + \frac{k_1}{2}\right), \quad (53)$$

$$k_3 = \xi \cdot g\left(x_n + \frac{\xi}{2}, f_n + \frac{k_2}{2}\right), \quad (54)$$

$$k_4 = \xi \cdot g(x_n + \xi, f_n + k_3). \quad (55)$$

Funktion approksimaatio seuraavalle askeleelle on

$$f_{n+1} = f_n + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) + O(\xi^5). \quad (56)$$

Kun SY kirjoitetaan ensimmäisen kertaluvun differentiaaliyhtälöryhmänä

$$\begin{cases} \psi' &= \phi \\ \phi' &= \frac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E)\psi, \end{cases} \quad (57)$$

aputekijöiksi saadaan

$$k_1 = \phi_n \quad (58)$$

$$l_1 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_n - E)\psi \quad (59)$$

$$k_2 = \phi_n + \frac{1}{2}k_1 \quad (60)$$

$$l_2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_{n+\frac{1}{2}} - E)(\psi_n + \frac{1}{2}l_1) \quad (61)$$

$$k_3 = \phi_n + \frac{1}{2}k_2 \quad (62)$$

$$l_3 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_{n+\frac{1}{2}} - E)(\psi_n + \frac{1}{2}l_2) \quad (63)$$

$$k_4 = \phi_n + k_3 \quad (64)$$

$$l_4 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_{n+1} - E)(\psi_n + l_3). \quad (65)$$

ja approksimaatiot funktion ja sen derivaatan seuraavalle askeleelle ovat

$$\psi_{n+1} = \psi_n + (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)/6, \quad (66)$$

$$\phi_{n+1} = \psi'_{n+1} = \phi_n + (l_1 + 2l_2 + 2l_3 + l_4)/6. \quad (67)$$

RK menetelmä on kohtuullisen tarkka, mutta hankala ja virhealtis ohjelmoida. RK-menetelmästä on kehitetty versio, joka soveltuu suoraan 2. kl:n DY:iden ratkointaan, jolloin yhtälöryhmän ratkaiseminen jää pois.

#### 4.6.2 Rungen, Kuttan ja Nyströmin menetelmä

RKN-menetelmä [12] on laajennus Rungen ja Kuttan menetelmään. Menetelmä on neljättä kertalukua ja toimii toisen kertaluvun differentiaaliyhtälöille, jotka ovat muotoa  $f'' = g(x, f, f')$ . Tällöin valitaan aputekijät

$$k_1 = \frac{\xi}{2} \cdot g(x_n, f_n, f'_n), \quad (68)$$

$$k_2 = \frac{\xi}{2} \cdot g\left(x_n + \frac{1}{2}\xi, f_n + \frac{1}{2}\xi\left(f'_n + \frac{1}{2}k_1\right), f'_n + \frac{1}{2}k_1\right), \quad (69)$$

$$k_3 = \frac{\xi}{2} \cdot g\left(x_n + \frac{1}{2}\xi, f_n + \frac{1}{2}\xi\left(f'_n + \frac{1}{2}k_2\right), f'_n + \frac{1}{2}k_2\right), \quad (70)$$

$$k_4 = \frac{\xi}{2} \cdot g\left(x_n + \xi, f_n + \xi\left(f'_n + k_3\right), f'_n + 2k_3\right). \quad (71)$$

Approksimaatio seuraavalle askeleelle  $f_{n+1} := f(x_0 + \xi \cdot (n+1))$  on siten

$$f_{n+1} = f_n + \xi\left(f'_n + \frac{1}{3}(k_1 + k_2 + k_3)\right) \quad (72)$$

ja ensimmäiselle derivaatalle  $f'_{n+1} := f'(x_0 + \xi \cdot (n+1))$  pisteessä on vastaavasti

$$f'_{n+1} = f'_n + \frac{1}{3}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4). \quad (73)$$

Koska SY ei sisällä ensimmäisen derivaatan termiä, ovat aputekijät  $k_2$  ja  $k_3$  samat. Merkitään  $V_n = V(x_n)$ ,  $V_{n+\frac{1}{2}} = V(x_n + \frac{\xi}{2})$ . Tällöin menetelmä yksinkertaistuu seuraavasti

$$k_1 = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{\xi}{2} (V_n - E) \psi_n \quad (74)$$

$$k_2 = k_3 = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{\xi}{2} (V_{n+\frac{1}{2}} - E) \left( \psi_n + \frac{\xi}{2} \left( \psi'_n + \frac{1}{2} k_1 \right) \right) \quad (75)$$

$$k_4 = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{\xi}{2} (V_{n+1} - E) (\psi_n + \xi (\psi'_n + k_2)) \quad (76)$$

$$\psi_{n+1} = \psi_n + \xi \left( \psi'_n + \frac{1}{3} (k_1 + 2k_2) \right) \quad (77)$$

$$\psi'_{n+1} = \psi'_n + \frac{1}{3} (k_1 + 4k_2 + k_4) \quad (78)$$

Algoritmin virhe on verrannollinen askeleen pituuden neljänteen potenssiin eli  $O(\xi^4)$ .

RK menetelmiä on kehitetty runsaasti ja niitä on teoriassa äärettömästi. Käytännössä yli kuudennen kertaluvun RK-menetelmän aputermien laskeminen on tietokoneellekin jo aikaavievä tehtävä nykyaikana. Menetelmien tarkkuutta on siis lisättävä muulla tavalla.

## 4.7 Reaaliaikainen virheen arviointi ja algoritmin adaptiivisuus

Monien numeeristen algoritmien suorituskykyä ja tarkkuutta voidaan parantaa muokkaamalla algoritmista adaptiivinen. Adaptiivisuus tarkoittaa algoritmin kykyä tutkia omaa paikallista virhettään ja korjata askelpituutta siten, että virhe on asetettua virherajaa pienempi.

Kuten aikaisemmin todettiin, askelpituuden muuttaminen pienentää menetelmän virhettä tiettyyn rajaan saakka. Askelpituutta muuttamalla voidaan myös saada nopeusetua tasaväliseen numeeriseen integrointiin verrattuna, kun ratkaisufunktio käyttäytyy rauhallisesti eli silloin, kun funktion tai sen derivaatan arvo ei muutu askelvälillä merkittävästi. Esimerkkinä käsitellään homogeenista 2. kl:n DY:tä

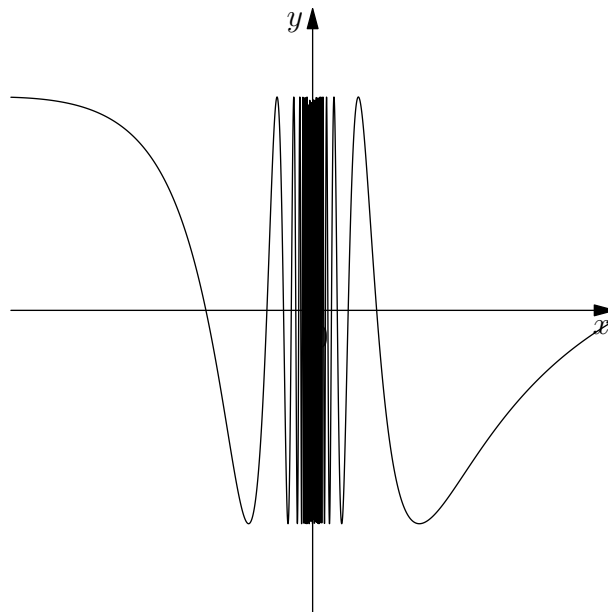
$$y''(x) + \frac{2}{x}y'(x) + \frac{1}{x^4}y(x) = 0. \quad (79)$$



Tämä ongelma ratkeaa analyyttisesti ja yleinen ratkaisu on käyräparvi

$$y(x) = C_1 \cos\left(\frac{1}{x}\right) - C_2 \sin\left(\frac{1}{x}\right).$$

Äärellisillä  $C_1$  ja  $C_2$  ratkaisufunktio käyttäytyy hyvin rauhallisesti, kun  $|x|$  on suuri, mutta oskilloi voimakkaasti origon lähellä. Itse asiassa ratkaisufunktio on jatkuva ja jopa äärettömän monta kertaa derivoituva muualla kuin origossa, jossa sitä ei ole määritelty ja sen ympäristössä heilahtelu on rajoittamatonta.



Kuva 2: Yhtälön (79) erikoisratkaisu, kun  $C_1 = C_2 = 1$

Siten origon läheisyydessä askelpituuden on oltava erittäin lyhyt, jotta virhe pysyy kohtuullisena. Kaukana origosta olevalla alueella virhe pysyy pienenä suurillakin askeleilla. Otettujen askelten määrä ja täten myös askelpituus on verrannollinen algoritmin nopeuteen.

Askeleella tehtyä virhettä voidaan arvioida suoraan menetelmän virheestä, mutta esimerkiksi RK-tyyppisissä menetelmissä virheiden lausekkeet ovat monimutkaisia. Suoraviivaisempi tapa on kehittää yleinen arvio askeleella tehdylle virheelle. Tällaisen arvion esittelevät Buchanan ja Turner [5] seuraavasti.

Olkoon menetelmän virhetermi  $Ch^n$ , jossa  $C$  on tuntematon vakio, virheen toleranssi  $\Delta$ , arvio  $\gamma_x$  ratkaisufunktiolle  $y(x)$  ja askelpituus  $h_0$ . Etsi-

tään eräällä menetelmällä arviot  $\gamma_{x+h_0}^{(1)}$  ja  $\gamma_{x+h_0}^{(2)}$  käyttämällä askelpituuksina arvoja  $h_0$  ja  $h_0/2$  vastaavasti. Jos arvioiden virheelle pätee

$$S_\gamma := |\gamma_{x+h_0}^{(1)} - \gamma_{x+h_0}^{(2)}| < \Delta,$$

hyväksytään arvioista tarkempi,  $\gamma_{x+h_0}^{(2)}$  arvioksi funktiolle  $y(x+h_0)$ . Jos  $S_\gamma > \Delta$ , käytetään arvoa  $S_\gamma$  uuden askelpituusehdokkaan,  $h_\Delta$ , etsimiseen.

Huomaamme, että

$$S_\gamma = \left| \gamma_{x+h_0}^{(1)} - \gamma_{x+h_0}^{(2)} \right| \approx \left| Ch_0^n - C \left( \frac{h_0}{2} \right)^n \right| = (1 - 2^{-n})Ch_0^n, \quad (80)$$

josta saadaan arvio vakiolle

$$C \approx \frac{S_\gamma}{(1 - 2^{-n})h_0^n}. \quad (81)$$

Vaaditaan, että  $h_\Delta$  toteuttaa yhtälön  $\Delta \approx Ch_\Delta^n \Rightarrow h_\Delta \approx \left( \frac{\Delta}{C} \right)^{\frac{1}{n}}$ . Tällöin käyttämällä arviota (81) saadaan askelpituusehdokkaalle,  $h_\Delta$  lauseke

$$h_\Delta = \left( \frac{(1 - 2^{-n})\Delta}{E_\gamma} \right)^{\frac{1}{n}} h_0. \quad (82)$$

Johdettua lauseketta voidaan käyttää askelpituusehdokkaan arvioimiseen kaikille menetelmille. Seuraavaksi esittelemme askelpituudeltaan adaptiivisen menetelmäjoukon.

## 4.8 Rungen, Kuttan ja Fehlbergin menetelmät

Rungen, Kuttan ja Fehlbergin menetelmät (RKF) ovat menetelmäperhe, jotka integroivat numeerisesti ensimmäisen kertaluvun differentiaaliyhtälöä  $f' = g(x, f)$ . Menetelmät tutkivat omaa virhettään ja lyhentävät tai kasvattavat askelpituutta sen mukaan, onko virhe yli tai alle asetetun rajan. Sen sijaan, että virheen arvioimiseen käytettäisiin samaa numeerista menetelmää eri askelpituuksilla, RKF menetelmät käyttävät kahta eri menetelmää, joiden kertauluvut ovat  $n$  ja  $n + 1$ . Jos menetelmät valitaan sopivasti siten, että aputekijöistä osa on molemmissa menetelmissä samoja, säästöt laskutoimitusten määrässä ja siten ajassa voivat olla huomattavat.

Erään menetelmän, jossa käytetään neljännen ja viidennen kertaluvun menetelmiä (Runge-Kutta-Fehlberg 4(5), lyhyesti RKF45), esittelevät Buchanan ja Turner [5]. Tämän menetelmän yksi askel vaatii kuuden aputekijän laskemista. Tämä on hyvä tulos viidennen kertauluvun menetelmäksi,

sillä jos neljännen kertauluvun RK-menetelmää käytetään adaptiivisesti, kuten aikaisemmin esittelimme yhtälössä (80), joudutaan aputekijöitä laskemaan yksitoista kappaletta [5].

RKF45 menetelmän aputekijät ovat

$$\begin{aligned}
 k_1 &= g(x, f_n) \\
 k_2 &= g\left(x + \frac{2}{9}\xi, f_n + \frac{2}{9}\xi k_1\right) \\
 k_3 &= g\left(x + \frac{1}{3}\xi, f_n + \frac{1}{12}\xi k_1 + \frac{1}{4}\xi k_2\right) \\
 k_4 &= g\left(x + \frac{3}{4}\xi, f_n + \frac{69}{128}\xi k_1 - \frac{243}{128}\xi k_2 + \frac{135}{64}\xi k_3\right) \\
 k_5 &= g\left(x + \xi, f_n - \frac{17}{12}\xi k_1 + \frac{27}{4}\xi k_2 - \frac{27}{5}\xi k_3 + \frac{16}{15}\xi k_4\right) \\
 k_6 &= g\left(x + \frac{5}{6}\xi, f_n + \frac{65}{432}\xi k_1 - \frac{5}{16}\xi k_2 + \frac{13}{16}\xi k_3 + \frac{4}{27}\xi k_4 + \frac{5}{144}\xi k_5\right) \\
 \epsilon &= \xi \left| -\frac{1}{150}k_1 + \frac{3}{100}k_3 - \frac{16}{75}k_4 - \frac{1}{20}k_5 + \frac{6}{25}k_6 \right| \\
 f_{n+1} &= f_n + \xi \left( \frac{47}{450}k_1 + \frac{12}{25}k_3 + \frac{32}{225}k_4 + \frac{1}{30}k_5 + \frac{6}{25}k_6 \right),
 \end{aligned}$$

jossa  $\epsilon$  on neljännen ja viidennen kertaluvun menetelmien tulosten erotusten itseisarvo, eli menetelmän sisäinen virhearvio.

Koska SY on toista kertalukua kirjoitamme menetelmän jälleen 1. kl:n differentiaaliyhtälöiden ryhmänä:

$$\begin{cases} \psi' &= \phi \\ \phi' &= \frac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E)\psi, \end{cases} \quad (83)$$

jolloin aputekijöiksi saadaan

$$\begin{aligned}
k_1 &= \phi_n \\
l_1 &= \frac{2m}{\hbar^2} (V_n - E) \psi_n \\
k_2 &= \phi_n + \frac{2}{9} \xi k_1 \\
l_2 &= \frac{2m}{\hbar^2} \left( V_{n+\frac{2}{9}} - E \right) \left( \psi_n + \frac{2}{9} \xi l_1 \right) \\
k_3 &= \phi_n + \frac{1}{12} \xi k_1 + \frac{1}{4} \xi k_2 \\
l_3 &= \frac{2m}{\hbar^2} \left( V_{n+\frac{1}{3}} - E \right) \left( \psi_n + \frac{1}{12} \xi l_1 + \frac{1}{4} \xi l_2 \right) \\
k_4 &= \phi_n + \frac{69}{128} \xi k_1 - \frac{243}{128} \xi k_2 + \frac{135}{64} \xi k_3 \\
l_4 &= \frac{2m}{\hbar^2} \left( V_{n+\frac{3}{4}} - E \right) \left( \psi_n + \frac{69}{128} \xi l_1 - \frac{243}{128} \xi l_2 + \frac{135}{64} \xi l_3 \right) \\
k_5 &= \phi_n - \frac{17}{12} \xi k_1 + \frac{27}{4} \xi k_2 - \frac{27}{5} \xi k_3 + \frac{16}{15} \xi k_4 \\
l_5 &= \frac{2m}{\hbar^2} (V_{n+1} - E) \left( \psi_n - \frac{17}{12} \xi l_1 + \frac{27}{4} \xi l_2 - \frac{27}{5} \xi l_3 + \frac{16}{15} \xi l_4 \right) \\
k_6 &= \phi_n + \frac{65}{432} \xi k_1 - \frac{5}{16} \xi k_2 + \frac{13}{16} \xi k_3 + \frac{4}{27} \xi k_4 + \frac{5}{144} \xi k_5 \\
l_6 &= \frac{2m}{\hbar^2} \left( V_{n+\frac{5}{6}} - E \right) \left( \psi_n + \frac{65}{432} \xi l_1 - \frac{5}{16} \xi l_2 + \frac{13}{16} \xi l_3 + \frac{4}{27} \xi l_4 + \frac{5}{144} \xi l_5 \right) \\
c &= \xi \left| -\frac{1}{150} k_1 + \frac{3}{100} k_3 - \frac{16}{75} k_4 - \frac{1}{20} k_5 + \frac{6}{25} k_6 \right| \\
\phi_{n+1} &= \phi_n + \xi \left( \frac{47}{450} l_1 + \frac{12}{25} l_3 + \frac{32}{225} l_4 + \frac{1}{30} l_5 + \frac{6}{25} l_6 \right) \\
\psi_{n+1} &= \psi_n + \xi \left( \frac{47}{450} k_1 + \frac{12}{25} k_3 + \frac{32}{225} k_4 + \frac{1}{30} k_5 + \frac{6}{25} k_6 \right)
\end{aligned}$$

Menetelmä antaa hyviä tuloksia sileille, tasaisesti jatkuville potentiaali-kuopille, mutta epäjatkuvuudet tuottavat ongelmia. Epäjatkuvuuskohdissa menetelmien välinen virhe kasvaa ja algoritmi lyhentää askelpituutta nopeasti. Integrointi epäjatkuvuuskohdan yli onnistuu, jos minimiaskelpituus  $h_{\min} < 100\Delta$ , jossa  $\Delta$  on vaadittu menetelmien välinen toleranssi [5].

Seuraavaksi esittelemme SY:n matriisiesityksen ja siihen liittyviä malleja.

## 4.9 Matriisimenetelmistä

Suoran numeerisen integroinnin lisäksi SY voidaan ratkaista numeerisesti myös matriisin ominaisarvo-ongelmana, jolloin Hamiltonin operaattorille  $\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \mathbf{V}$  on löydettävä matriisiesitys.

Olkoon täydellinen, diskreetti joukko ortonormaaleja funktioita  $\{\psi_n\}$ , joille ortonormaaliuden nojalla pätee  $\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}$  ja mielivaltaiset  $|a\rangle$  ja  $|b\rangle$  sekä eräs operaattori  $\hat{\mathbf{A}}$ . Nyt

$$|a\rangle = \sum_m |\psi_m\rangle \langle \psi_m | a \rangle = \sum_m |\psi_m\rangle \alpha_m = \sum_m \alpha_m |\psi_m\rangle \quad (84)$$

ja vastaavasti

$$|b\rangle = \sum_n \beta_n |\psi_n\rangle \quad (85)$$

joten

$$\langle b | \hat{\mathbf{A}} | a \rangle = \sum_{m,n} \langle b | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \hat{\mathbf{A}} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | a \rangle = \sum_{m,n} \beta_m^* A_{mn} \alpha_n, \quad (86)$$

missä  $A_{mn} = \langle \psi_m | \hat{\mathbf{A}} | \psi_n \rangle$  on operaattorin  $\hat{\mathbf{A}}$  matriisiesitys. Esitystä (86) voidaan soveltaa suoraan SY:ön, jolloin saadaan

$$\begin{aligned} \sum_{m,n} \langle b | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \mathbf{T} + \mathbf{V} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | a \rangle &= \sum_{m,n} \langle b | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \mathbf{E} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | a \rangle \\ \sum_{m,n,l} \beta_m^* \langle \psi_m | \psi_n \rangle (T_{ml} + V_{ml}) \alpha_l &= \mathbf{E} \sum_{m,n,l} \beta_m^* \langle \psi_m | \psi_n \rangle \alpha_l \\ \sum_{m,n,l} \beta_m^* \delta_{mn} (T_{ml} + V_{ml}) \alpha_l &= \mathbf{E} \sum_{m,n,l} \beta_m^* \delta_{mn} \alpha_l \\ \sum_{m,l} \beta_m^* (T_{ml} + V_{ml}) \alpha_l &= \mathbf{E} \sum_{m,l} \beta_m^* \alpha_l. \end{aligned}$$

Hamiltonin operaattorin yleisen matriisiesityksen kanta on diskreetti, mutta ääretön. Numeerista laskentaa varten kannan on oltava äärellinen, sillä tietokonekapasiteetti on äärellinen. Valitaan kannaksi koordinaattivaruuden äärellisen aliavaruuden ortonormaali kanta siten, että jokainen kantafunktio saa nolasta eroavan arvon vain yhdessä pisteessä. Valinta määrittelee hilapistejaon, jossa funktio  $\phi$  kuvataan kokoelmana funktion saamia arvoja hilapisteissä, jolloin

$$\vec{\phi} = \{\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_{n-1}\}^T,$$

jossa  $n$  on hilapisteiden lukumäärä.

Paikkaoperaattori  $\hat{\mathbf{x}}$  on tässä kannassa yksinkertainen: operointi paikkaoperaattorilla funktioon  $\phi$  on tulo

$$\hat{\mathbf{x}}\phi = \mathbf{x} \cdot \vec{\phi},$$

jossa  $\mathbf{x} = \text{diag}(x_0, x_1, \dots, x_{n-1})$ . Paikkaoperaattorin funktiot ovat myös diagonaalimatriiseja, jolloin erityisesti potentiaalifunktio esitetään valitsemassamme kannassa seuraavasti

$$V(\hat{\mathbf{x}})\phi = \mathbb{V} \cdot \vec{\phi},$$

jossa  $\mathbb{V} = \text{diag}(V_0, V_1, \dots, V_{n-1})$ .

Seuraavaksi esittelemme muutamia menetelmiä, joiden avulla voimme approksimoida Hamiltonin operaattorin matriisiesitystä äärellisessä diskreetissä kannassa.

#### 4.9.1 Verlet'n menetelmä matriisiesityksessä

Verlet'n menetelmää käsittelevässä osiossa kirjoitimme SY:n erotusyhtälönä (29). Määritellään kerroinmatriisit  $\mathbb{X}$  ja  $\mathbb{V}$  siten, että

$$\mathbb{X} = (\mathbb{1}_1 - 2\mathbb{1}_0 + \mathbb{1}_{-1})/\xi^2 \quad (87)$$

$$\mathbb{V} = \text{diag}(\dots, V_{n-1}, V_n, V_{n+1}, \dots), \quad (88)$$

jossa matriisit

$$\begin{aligned} \mathbb{1}_0 &= \text{diag}(1, 1, 1, \dots), \\ \mathbb{1}_{-1} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 1 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 1 & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \\ \mathbb{1}_1 &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 1 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \ddots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Nyt erotusyhtälö (29) voidaan kirjoittaa matriisiyhtälönä

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \mathbb{X} \Psi + \mathbb{V} \Psi = E \mathbb{1}_0 \Psi. \quad (89)$$

Tämä yhtälö voidaan ratkaista matriisien ominaisarvo-ongelmana käyttämällä olemassaolevia kirjastoja.

Verlet'n menetelmä on käyttökelpoinen tilanteissa, joissa matriisien alkioiden määrä on suuri ja käytettävissä on harvojen matriisien käsittelyyn tarkoitettuja algoritmeja. Seuraavaksi esittelemme huomattavasti tarkemman ja lähes yhtä nopean menetelmän.

### 4.9.2 Numerovin menetelmä matriisiesityksessä

Parempi approksimaatio Hamiltonin operaattorille saadaan käyttämällä Numerovin menetelmää. Pillai et al kuvailevat menetelmän artikkelissaan [13] Tätä menetelmää aiemmin käsiteltäessä johdimme iteratiivisen yhtälön Numerovin menetelmälle (50). Kirjoitamme tämän esityksen uudestaan muodossa

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{f_{n+1} - 2f_n + f_{n-1}}{\xi^2} + \frac{f_{n+1}V_{n+1} + 10f_nV_n + f_{n-1}V_{n-1}}{12} = \\ & = E \frac{f_{n+1} + 10f_n + f_{n-1}}{12}. \end{aligned} \quad (90)$$

Olkoot kerroinmatriisit  $\mathbb{X}$  ja  $\mathbb{V}$  kuten edellä ja lisäksi

$$\mathbb{Y} = (\mathbb{1}_1 + 10\mathbb{1}_0 + \mathbb{1}_{-1})/12. \quad (91)$$

Nyt yhtälö (90) voidaan kirjoittaa kerroinmatriisien (87), (88) ja (91) avulla ja kertomalla puolittain vasemmalta  $\mathbb{Y}^{-1}$ :llä, jolloin saadaan

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \mathbb{Y}^{-1} \mathbb{X} \Psi + \mathbb{V} \Psi = E \mathbb{1}_0 \Psi. \quad (92)$$

Tämä ominaisarvo-ongelma voidaan ratkaista käyttämällä olemassaolevia matriisin diagonalisointikirjastoja. Yhtälön (92) kineettinen termi sisältää kääntematriisin  $\mathbb{Y}^{-1}$ , jota ei kannata laskea erikseen, vaan tulomatriisi  $\mathbb{Y}^{-1} \mathbb{X}$  saadaan helposti matriisiyhtälön

$$\mathbb{Y} \mathbb{K} = \mathbb{X}$$

ratkaisuna käyttämällä olemassaolevia kirjastofunktioita.

### 4.9.3 Hückelin malli ja numeeriset menetelmät

Verlet'n algoritmia käsiteltäessä johdimme Schrödingerin yhtälölle esityksen erotusyhtälönä (29). Kyseinen yhtälö voidaan joissain tapauksissa ratkaista myös matriisiongelmana, mikä johtaa erityisesti molekyylihallinnuksen alkeismallina tunnettuun Hückelin malliin. Yleisessä muodossaan  $N$ :n pisteen malli voidaan esittää muodossa [14]

$$H = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & 0 & 0 & \cdots & \gamma \\ \beta_1 & \alpha_2 & \beta_2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \beta_2 & \alpha_3 & \beta_3 & \cdots & 0 \\ \vdots & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ & & & \beta_{N-2} & \alpha_{N-1} & \beta_{N-1} \\ \gamma & 0 & \cdots & 0 & \beta_{N-1} & \alpha_N \end{pmatrix} \quad (93)$$

Yksinkertaisimmat mallit, joissa  $\alpha_j = \alpha$  ja  $\beta_j = \beta$ , on ratkaistu Hückelin toimesta 1930-luvun alussa [15]. Tiivistettynä jaksollisen mallin  $\gamma = \beta$  ominaisarvot ja ominaistilat ovat

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos(2\pi j/N), \quad j = 0, 1, \dots, N-1, \quad (94)$$

$$u_k^{(j)} = N^{-1/2} \exp(i2\pi k j/N), \quad k = 0, 1, \dots, N-1. \quad (95)$$

Kosinin parillisuudesta seuraavan degeneraation nojalla voidaan vaihtoehtoisesti valita reaaliset ratkaisut  $\propto \cos(kj)$  ja  $\propto \sin(kj)$ . Jos taas päät ovat riippumattomia eli  $\gamma = 0$ , tila häviää reunojen ulkopuolella ja ratkaisuksi saadaan

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos(j\pi/(N+1)), \quad j = 1, 2, \dots, N, \quad (96)$$

$$u_k^{(j)} = 2^{1/2}(N+1)^{-1/2} \sin(kj\pi/(N+1)), \quad k = 1, 2, \dots, N. \quad (97)$$

Vaikka matriisissa on vain  $N$  alkiota, nähdään tilan lausekkeesta suoraan, että  $u_0^{(j)} = u_{N+1}^{(j)} = 0$ . Koska tällä mallilla on suora vastaavuus äärettömään suorakulmaiseen potentiaalikuoppaan, tarkastellaan mallia hiukan tarkemmin kyseisen potentiaalin yhteydessä.

Rajalla  $N \rightarrow \infty$ , Hückelin malli yhtyy yksiulotteiseen värähtelijäketjuun ja vastaavaan spinketjuun [16]. Äärettömälle ketjulle, jossa kahden peräkkäisen pisteen väli on  $\xi$ , voidaan ratkaisuyritteenä käyttää jatkuvan tapauksen ratkaisuja  $e^{\pm ikx}$  ja  $\exp \pm \kappa x$ . Nyt kuitenkin liike-energiaosan tuottama termi poikkeaa alkuperäisistä  $\hbar^2 k^2$  ja  $-\hbar^2 \kappa^2$ . Suoraviivainen lasku osoittaa, että tulos on

$$k^2 \rightarrow \xi^{-2}(1 - \cos(k\xi)), \quad \text{ja} \quad \kappa^2 \rightarrow \xi^{-2}(\cosh(\kappa\xi) - 1). \quad (98)$$

## 4.10 Numeerisesta normittamisesta

Ensimmäisessä luvussa käsiteltiin lyhyesti aaltofunktion normitusta. Normitusehdoksi saatiin (6), sillä todennäköisyys, että hiukkanen löytyy potentiaalikuopasta tai tunneloituneena sen ulkopuolelle todennäköisyydellä 1.

Normitustekijä lasketaan numeerisesti käyttämällä niin kutsuttua puolisuunnikkasääntöä [12], jossa graafin ja  $x$ -akselin väliin jäävää pinta-alaa arvioidaan puolisuunnikkaalla, jonka pinta-ala voidaan laskea. Tällöin

$$\int_a^b f(x) dx \approx \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n (x_{k+1} - x_k)(f(x_{k+1}) + f(x_k)), \quad (99)$$

jossa pisteet  $x_k$  ovat käytetyn numeerisen menetelmän hilapisteet. Koska laskemme normitusta ominaisfunktioehdokkaan itseisarvon neliölle, saamme



$$\int_a^b |\psi(x)|^2 dx \approx \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n (x_{k+1} - x_k) (|\psi(x_{k+1})|^2 + |\psi(x_k)|^2). \quad (100)$$

Virhe, joka integraalia arvioidessa tehdään on [12]

$$\tau = -\frac{(b-a)^3}{12N^2} f''(\xi),$$

jossa  $\xi \in [a, b]$ .

Tarkempiakin menetelmiä on olemassa, esimerkiksi Simpsonin sääntö, mutta koska puolisuunnikassääntö on hyvin yksinkertainen ohjelmoida ja kohtuullisen nopea laskea suurillekin askelmäärille, ei tarvetta tarkemmille integroijille normitusta laskettaessa ole, jos ratkaisuyrite muuttuu vain vähän hilapisteiden välillä.

#### 4.11 Automaattinen ominaisenergian etsiminen

Sen sijaan, että käyttäjä etsii itse energian ominaisarvon tutkimalla käyrän "sileyttä" silmäämääräisesti ja säätämällä energian alkuarvausta, energian ominaisarvon etsiminen on mahdollista automatisoida. Tämä tehdään tutkimalla ohjelman tuottamaa ominaisfunktioyritettä liimauspisteiden ympärillä tai liimauspisteessä automaattisesti yksinkertaisen puolitushaun ja *logaritmisen derivaatan* avulla.

Logaritmisen derivaatta on funktion  $f(x)$  logaritmin derivaatta

$$\frac{d}{dx} \ln(f(x)) = \frac{f'(x)}{f(x)}$$

ja on siis funktion infinitesimaalinen, suhteellinen muutos pisteessä  $x$ .

Logaritmista derivaattaa voidaan käyttää ominaisenergian etsimiseen siten, että tutkitaan ominaisfunktioehdokkaan  $\psi$  logaritmisen derivaatan arvoa liimauspisteessä  $x_l$ . Ominaisfunktio löytyy, kun

$$\lim_{x \rightarrow x_l^+} \frac{\psi'(x)}{\psi(x)} = \lim_{x \rightarrow x_l^-} \frac{\psi'(x)}{\psi(x)}, \quad \psi(x) \neq 0. \quad (101)$$

Koska mielivaltaiseen tarkkuuteen ei käytössä olevilla menetelmillä päästä, vaaditaan, että arvot ovat riittävän lähellä toisiaan, toisin sanoen

$$\left| \frac{\psi'_+(x_l)}{\psi_+(x_l)} - \frac{\psi'_-(x_l)}{\psi_-(x_l)} \right| \leq \epsilon, \quad \psi_{\pm}(x_l) \neq 0, \quad (102)$$

jossa  $\epsilon$  on jokin pieni rationaaliluku.

Puolitushaulla haarukoidaan energian ominaisarvo siten, että yhtälö (102) toteutuu. Algoritmi 1 ominaisenergian automaattiseen etsimiseen on listattu liitteessä B.

## 5 Potentiaalikuopat

Tässä luvussa käsitellään Schrödingerin yhtälön reunaehtoja - potentiaalikuoppia. Potentiaalikuopasta riippuu ratkeako SY suljetussa muodossa vai ei. Suurin osa kuopista on sellaisia, ettei ratkaisua saada suoraan, vaan ratkaisufunktiot koostuvat alkeis- ja erikoisfunktioiden kombinaatioista. Tällaisessa tapauksessa on perusteltua käyttää numeerisia menetelmiä SY:n ratkaisemiseen. Yleisessä tapauksessa, jolloin potentiaalikuopan muodosta ei ole etukäteen tietoa, voidaan erikoisratkaisuja tutkia helposti etsimällä niitä numeerisesti, riippumatta siitä ratkeaisiko SY kyseessä olevilla reunaehdoilla suljetussa muodossa vai ei.

Ensimmäisenä tutkimme yksinkertaista, mutta ei kuitenkaan analyttisesti ratkeavaa potentiaalikuoppaa.

### 5.1 Äärellinen suorakulmainen potentiaalikuoppa

Tutkitaan äärellisen yksiulotteisen potentiaalikuopan sidottuja tiloja ( $E < 0$ ).

$$V(x) = \begin{cases} -V, & \text{kun } |x| \leq a \\ 0, & \text{kun } |x| > a. \end{cases} \quad (103)$$

Käsittelyn kannalta on kätevää jakaa alue kolmeen osaan. Yleiset ratkaisut eri alueille ovat [3]

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{-\kappa x} + A'e^{\kappa x}, & x < -a, \\ B \sin(kx) + B' \cos(kx), & -a \leq x \leq a, \\ Ce^{-\kappa x} + C'e^{\kappa x}, & x > a, \end{cases} \quad (104)$$

jossa  $k = \sqrt{2m(V + E)/\hbar^2}$  ja  $\kappa = \sqrt{2m(-E)/\hbar^2}$ .

Aaltofunktion on oltava normittuva, jolloin  $A = C' = 0$ . Koska potentiaalilin äärellisissä epäjatkuvuuskohdissa aaltofunktion ja sen derivaatan on oltava jatkuvia on voimassa

$$Ce^{-\kappa a} = B \sin(ka) + B' \cos(ka), \text{ kun } x = a, \quad (105)$$

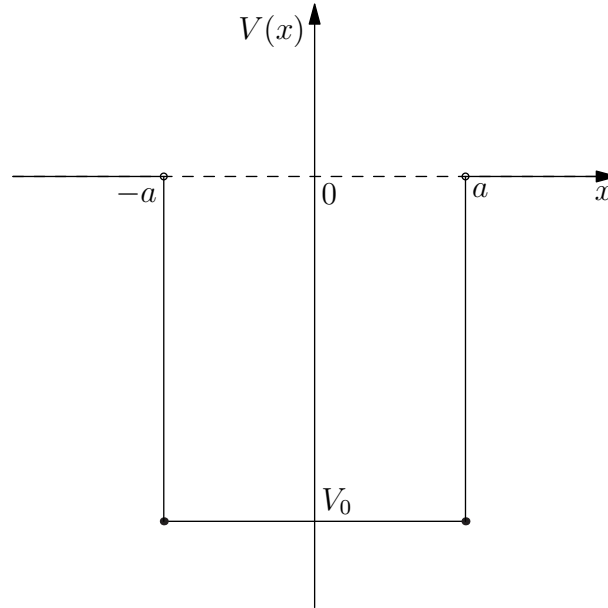
$$-\kappa Ce^{-\kappa a} = kB \cos(ka) - kB' \sin(ka), \text{ kun } x = a, \quad (106)$$

$$A'e^{-\kappa a} = -B \sin(ka) + B' \cos(ka), \text{ kun } x = -a, \quad (107)$$

$$-\kappa A'e^{-\kappa a} = -kB \cos(ka) - kB' \sin(ka), \text{ kun } x = -a. \quad (108)$$

Jakamalla (107) yhtälöllä (105) ja vastaavasti (108) yhtälöllä (106) saadaan vasemmalle puolelle molemmissa tapauksissa  $A'/C$ . Nyt voidaan kirjoittaa

$$\frac{-B \sin(ka) + B' \cos(ka)}{B \sin(ka) + B' \cos(ka)} = \frac{-kB \cos(ka) - kB' \sin(ka)}{kB \cos(ka) - kB' \sin(ka)}.$$



Kuva 3: Äärellinen suorakulmainen potentiaalikuoppa, jonka syvyys on  $V_0$  ja leveys  $2a$

Sijoituksella  $\tau = \tan(ka)$  yhtälö sievenee muotoon

$$BB'(1 + \tau^2) = BB'(1 + \tan^2(ka)) = 0.$$

On siis oltava joko  $B = 0$  tai  $B' = 0$  eli keskimmäisen alueen ratkaisut ovat joko parillisia tai parittomia. Luonnollisesti myös täydellisillä ratkaisuilla on hyvä pariteetti. Valitun numeroinnin mukaisesti parilliset tilat vastaavat  $n$ :n arvoja  $0, 2, 4, \dots$  ja parittomat  $1, 3, 5, \dots$

Valitsemalla  $B = 0$  ja jakamalla (106) yhtälöllä (105) saadaan parillisia ratkaisuja vastaava transsendenttisyhtälö

$$\kappa = k \tan(ka) \quad (109)$$

Vastaavasti, kun  $B' = 0$ , saadaan transsendenttisyhtälö

$$\kappa = k \cot(ka). \quad (110)$$

Nämä yhtälöt eivät ratkea analyttisesti. Ratkaisut voidaan etsiä numeerisesti tai graafisesti. Lausekkeiden  $k$  ja  $\kappa$  välille on yhteys  $\kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2}V - k^2$ .

Tekemällä muuttujanvaihto  $x = ka$  ja valitsemalla  $\eta = \sqrt{2ma^2V/\hbar^2}$  saadaan

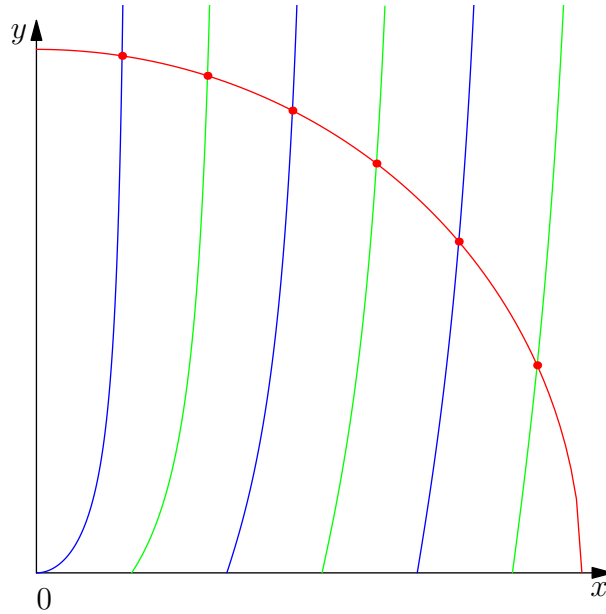
$$\sqrt{\eta^2 - x^2} = x \tan(x) \quad (111)$$

$$\sqrt{\eta^2 - x^2} = -x \cot(x). \quad (112)$$

Huomataan, että tila  $n$  on olemassa, jos  $\eta > n\pi/2$ . Siten kuopan syvyydelle on oltava voimassa

$$V > \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2} n^2, \quad (113)$$

jotta tila syntyisi. Hyvin heikkokin attraktio synnyttää alimman parillisen tilan ( $n = 0$ ).



Kuva 4: Transsendenttisyhtälöiden graafinen ratkaisu kun  $\eta = 9$ .

Energian ominaisarvoja voidaan etsiä siis graafisesti tai numeerisesti. Yllä oleva kuva 4 esittää graafista ratkaisua. Numeerinen ratkaisu saadaan, kun etsitään yhtälöiden (111) nollakohdat iteroimalla. Iterointia varten on olemassa useita eri menetelmiä, yksinkertaisena esimerkkinä Newton-Raphson-menetelmä [17]. Ratkaistut nollakohdat ovat muuttujan

$$k = \sqrt{2m(V + E)/\hbar^2} \quad (114)$$

arvot, joten energian ominaisarvot saadaan ratkaisemalla  $E$ :

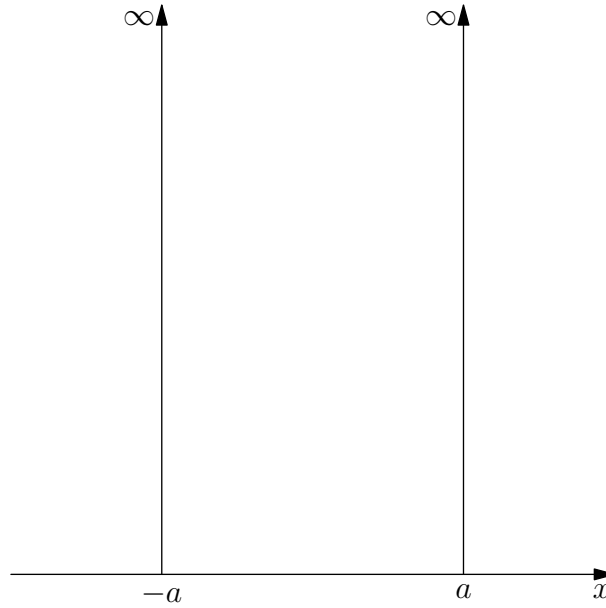
$$E_n = \frac{\hbar^2 x_n^2}{2ma^2} - V. \quad (115)$$

Seuraavana esittelemme erikoistapauksen, jossa SY voidaan ratkaista analyyttisesti.

## 5.2 Ääretön suorakulmainen potentiaalikuoppa

Tutkimme nyt edellisenkaltaista tilannetta, jossa potentiaalikuopan syvyys on ääretön. Tässä tapauksessa on kätevää mitata energioita potentiaalikuopan pohjalta lähtien. Tällöin potentiaali on muotoa

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & \text{kun } |x| > a \\ 0, & \text{kun } -a \leq x \leq a. \end{cases} \quad (116)$$



Kuva 5: Ääretön suorakulmainen potentiaalikuoppa, leveys  $2a$ .

Äärellisen kuopan tapauksessa hiukkasella voi olla vain sidottuja tiloja. Näiden tilojen joukko on ääretön ja diskreetti.

Koska energioita mitataan potentiaalikuopan pohjalta lähtien, apumuuttujat ovat  $k = \sqrt{2mE}/\hbar$  ja  $\kappa = \sqrt{2m(V+E)}/\hbar$ . Selvästi  $\kappa \rightarrow \infty$ , kun  $V \rightarrow \infty$ . Äärellisen tapauksen yleisistä ratkaisuksista (104) alueelle  $|x| > a$  nähdään, että ratkaisufunktiot häviävät kuopan ulkopuolella. Kuopan reunalla parillisille ratkaisuille voidaan johtaa relaatio yhtälöstä (109), jolloin

$$\begin{aligned} \kappa &= k \tan(ka) \\ \Rightarrow \cos(ka) &= \frac{1}{\kappa} k \sin(ka) \rightarrow 0, \text{ kun } \kappa \rightarrow \infty. \end{aligned}$$

Vastaavasti parittomille ratkaisuille yhtälöstä (110) seuraa

$$\sin(ka) \rightarrow 0, \text{ kun } \kappa \rightarrow \infty.$$

Ominaisfunktiot toteuttavat siis aina seuraavat reunaehdot

$$\psi(a) = \psi(-a) = 0.$$

Ominaisfunktiot ovat [3]

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{n\pi x}{2a}\right), & \text{kun } n = 1, 3, 5, \dots \\ \frac{1}{\sqrt{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{2a}\right), & \text{kun } n = 2, 4, 6, \dots \end{cases} \quad (117)$$

ja niitä vastaavat energian ominaisarvot

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{2a}\right)^2.$$

Huomaamme, että nämä energiatilat ovat aina korkeammalla, kuin niitä vastaavat sidotut tilat äärellisen, yhtä leveän, potentiaalikuopan tapauksessa, kun verrataan äärellisen potentiaalikuopan pohjan tasoon.

Edellä esitellyt potentiaalikuopat eivät ole kovin lähellä fysikaalista todellisuutta, mutta ne ovat erinomaisia esimerkkejä SY:n ratkaisujen käyttäytymisestä. Kvanttimekaaniset ilmiöt, kuten diskreetit energiatilat ja tunneloituminen ovat läsnä vaikka intuitio antaisi geometrian perusteella odottaa jotain aivan muuta.

Seuraavana esiteltävä potentiaali on erittäin tärkeä ja edelleenkin tutkimuskohteena suosittu.

### 5.3 Harmoninen värähtelijä

Harmonisen värähtelijän potentiaali on yksinkertaisuudessaan erittäin tärkeä potentiaalikuoppa. Useissa järjestelmissä voidaan pieniä värähtelyjä joihin liittyy palauttava voima approksimoida harmonisen värähtelijän avulla. Harmonisen värähtelijän potentiaali on muotoa:

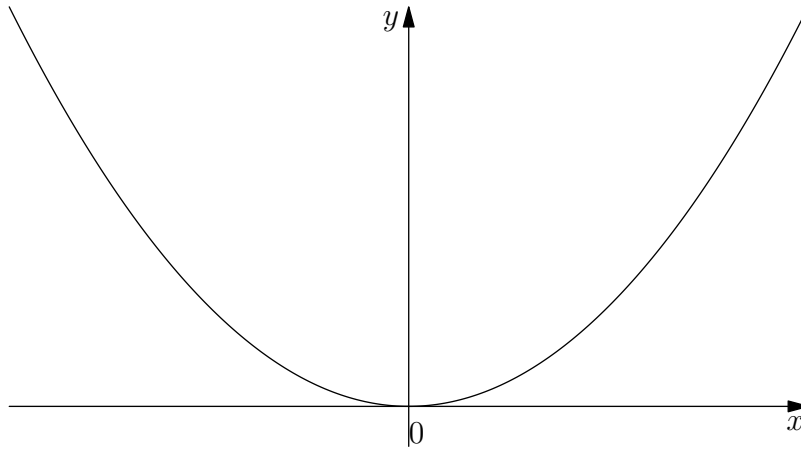
$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \quad (118)$$

Tähän potentiaalikuoppaan liittyvä Schrödingerin yhtälö on:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\psi(x) = E\psi(x) \quad (119)$$

Hiukkanen, jonka energia on  $E$ , on aina sidotussa tilassa. Tällöin se on klassisessa mielessä rajoitettu käänne pisteiden  $-x_0$  ja  $x_0$  välille, jossa  $V(x) \leq E$  ja

$$x_0 = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}.$$



Kuva 6: Yksiulotteisen harmonisen värähtelijän potentiaali

Kvanttimekaanisessa järjestelmässä käyttäytyminen kuopan sisällä vastaa klassista järjestelmää, mutta hiukkanen voi tunnetuuta seinämän sisään, alueelle  $|x| > x_0$ , jossa  $V(x) > E$ . Tällä alueella aaltofunktion käyttäytyminen on eksponentiaalisesti vaimenevaa, eli  $\psi(x) \rightarrow 0$ , kun  $x \rightarrow \pm\infty$ .

Tehdään muuttujanvaihto

$$\begin{aligned}x &= ay, \\ dx &= a dy\end{aligned}$$

SY:öön (119), jolloin yhtälö sievenee muotoon

$$\left(\frac{d^2}{dy^2} - \frac{m^2\omega^2 a^4}{\hbar^2} y^2\right)\psi(y) = -\frac{2ma^2 E}{\hbar^2}\psi(y). \quad (120)$$

Määritellään apumuuttujat  $a$  ja  $\epsilon$  seuraavasti

$$\begin{aligned}a &= \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \\ \epsilon &= \frac{2ma^2 E}{\hbar^2} = \frac{2E}{\hbar\omega}.\end{aligned}$$

Sijoittamalla apumuuttujat yhtälöön (120) ja sieventämällä termit, saadaan

$$\frac{d^2}{dy^2}\psi(y) + (\epsilon - y^2)\psi(y) = 0. \quad (121)$$

Tämä yhtälö on mahdollista ratkaista numeerisesti tästäkin muodosta, mutta teemme sijoituksen

$$\psi = f(y)e^{-y^2/2} \quad (122)$$

ja laskemme ensimmäisen ja toisen derivaatan, jolloin saadaan

$$\psi' = (f' - yf)e^{-y^2/2} \quad (123)$$

$$\psi'' = (f'' - 2yf' - f + y^2f)e^{-y^2/2}. \quad (124)$$

Sijoittamalla lausekkeet (122) - (124) yhtälöön (121) saadaan

$$f'' - 2yf' + (\epsilon - 1)f = 0. \quad (125)$$

Yhtälö (125) on Hermiten differentiaaliyhtälö [18], ratkaisuina Hermiten polynomit  $H_n$ . Jotta ratkaisut olisivat normittuvia, vaadimme, että  $\epsilon - 1 = 2n$ . Tämä vaatimus takaa, että Hermiten polynomit ovat äärellisiä ja ortonormaaleja valitussa kannassa

Olemme kiinnostuneita vain sellaisista yhtälön (119) normittuvista ratkaisuksista, joille  $\psi(y) \rightarrow 0$ , kun  $y \rightarrow \infty$ . Tällaisia ovat funktiot

$$\psi(y) = Ce^{-y^2/2}H_n(y) = Ce^{-ax^2/2}H_n(ax). \quad (126)$$

Värähtelijän energiatilat saamme tiedosta

$$\epsilon - 1 = \frac{2E}{\hbar\omega} = 2n,$$

josta ratkaisemalla  $E$ , saadaan

$$E = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right). \quad (127)$$

Ominaisfunktioiden on oltava normittuvia. Hermiten polynomit ovat ortogonaalisia ja normittamattomia. Normitustekijä lasketaan seuraavasti

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)_m \psi(x)_n = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m(y) \psi_n(y) = \delta_{mn} \frac{2^n n! \sqrt{\pi}}{a}.$$

Normitetut ominaisfunktiot ovat siis  $A_n \psi_n(x)$ , jossa

$$A_n = \sqrt{\frac{a}{2^n n! \sqrt{\pi}}}.$$

Hermiten polynomien ominaisuuksia, ortogonaalisuutta ja normitusta on käsitelty viitteissä [19] ja [20]. Tärkeimmät tulokset ja numeerisia arvoja on myös listattu taulukkokirjoissa. Lisäksi Schrödingerin yhtälö harmonisen värähtelijän tapauksessa on myös mahdollista ratkaista käyttämällä lasku- ja nosto-operaattoreita [3] tai käyttämällä potenssisarjamenetelmää [19].



## 5.4 Kolmeulotteinen harmoninen värähtelijä

Kolmeulotteinen Harmonisen värähtelijän potentiaali on suora yleistys yksiulotteisesta tapauksesta. Potentiaali on siis muotoa

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{2}m\omega^2\vec{r}^2 = \frac{1}{2}m(\omega_x^2x^2 + \omega_y^2y^2 + \omega_z^2z^2).$$

Tällainen järjestelmä separoituu helposti kolmeksi erilliseksi harmoniseksi värähtelijäksi, joilla kullakin on energian ominaisarvot  $E_{n_i} = \hbar\omega_i(n_i + \frac{1}{2})$ ,  $i = x, y, z$ . Koko järjestelmän energiatilat ovat

$$E_n = \hbar(\omega_x n_x + \omega_y n_y + \omega_z n_z + \frac{3}{2}).$$

Harmonista värähtelijää, jonka kaikki kulmataajuudet ovat samoja,  $\omega_x = \omega_y = \omega_z = \omega$ , kutsutaan, homogeeniseksi. Tällöin energiatilat voidaan kirjoittaa muodossa

$$E_N = \hbar(N + \frac{3}{2}),$$

jossa  $N = \omega_x n_x + \omega_y n_y + \omega_z n_z$ . Koska yksiulotteisen tapauksen ominaisfunktioihin liittyvä pariteetti on  $(-1)^n$ , on vastaavasti kolmeulotteisen harmonisen värähtelijän pariteetti  $(-1)^N$ .

Ominaisfunktiot kolmeulotteisessa tapauksessa ovat selvästi yksiulotteisen tapauksen ominaisfunktioiden tuloja. Käyttämällä aikaisemmin esiteltyjä lyhennysmerkintöjä voimme kirjoittaa normitetut aaltofunktiot muodossa

$$\phi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \prod_{i=x, y, z} A_{n_i} e^{-\frac{1}{2}(\alpha_i^2 i^2)} H_{n_i}(\alpha_i^2 i^2), \quad (128)$$

jossa

$$A_{n_i} = \sqrt{\frac{\alpha_i}{2^{n_i} n_i! \sqrt{\pi}}}, \quad i = x, y, z.$$

Ominaisarvot voivat olla degeneroituneita. Degeneraatiolla tarkoitetaan tilannetta, jossa hermiittisen operaattorin  $\mathbf{S}$  ominaisarvoon  $s$  liittyy useampi kuin yksi ominaisfunktio. Ominaisarvo  $s$  on  $d$  kertaa degeneroitunut, jos siihen liittyy täsmälleen  $d$  lineaarisesti riippumattomia ominaisfunktiota  $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_d$ <sup>1</sup>. Ominaisfunktiot  $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_d$  ovat lineaarisesti riippumattomia jos ehdosta

$$\sum_{n=1}^d c_n \phi_n(\mathbf{r}) = 0 \quad \forall \mathbf{r}$$

<sup>1</sup>Degeneraatio voidaan määritellä myös ominaisarvon  $\mathbf{S}$  ominaisvaruuden dimensiona  $d$ . Materiaalifysiikan alalla degeneraatioksi kutsutaan niiden orbitaalien lukumäärää, joilla on sama energia.

seuraa, että  $c_1 = c_2 = \dots = c_d = 0$ .

Mikä tahansa muu ominaisarvoon  $s$  liittyvä ominaisfunktio  $\psi$  voidaan kirjoittaa lineaarikombinaationa

$$\psi = \sum_{n=1}^d c_n \phi_n.$$

Aikaisemmin on todettu, että  $N = n_x + n_y + n_z$ , jossa  $n_{x,y,z} = 0, 1, 2, \dots$ . Valitaan kvanttiluku  $N$  ja kiinnitetään  $n_x$ . Nyt  $N - n_x = n_y + n_z$ . Mahdollisia lukupareja  $\{n_y, n_z\}$  on  $N - n_x + 1$  kappaletta.  $n_y$  voi saada arvoja väliltä  $[0, n - 1]$ . Tämä kiinnittää  $n_z$ :n, joka saa tietyn arvon aina jokaista  $n_y$ :n arvoa kohti. Degeneraatio  $d$  saadaan tällöin laskemalla

$$\begin{aligned} d &= \sum_{n_x=0}^N (N - n_x + 1) = \sum_{n_x=0}^N (N + 1) - \sum_{n_x=0}^N n_x \\ &= (N + 1)(N + 1) - \frac{N(N + 1)}{2} = \frac{(N + 1)(N + 2)}{2}. \end{aligned}$$

Jatkamme vielä harmonisen värähtelijän tutkimista. Tällä kertaa  $nl$ -kannassa. Esitys tässä kannassa on erittäin hyödyllinen ja saamme taulukoituja tuloksia ratkaisematta Schrödingerin yhtälöä.

## 5.5 Harmoninen värähtelijä pallokoordinaateissa

Tutkimme nyt harmonista värähtelijää pallokoordinaateissa. Tällöin SY on

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR_{nl}(r)}{dr} \right) \right] + \left[ \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] R_{nl}(r) = E_{nl} R_{nl}(r). \quad (129)$$

Tekemällä muuttujanvaihto  $u_{nl}(r) = rR_{nl}(r)$  kuten yhtälölle (11) ja valitsemalla  $l = 0$  saadaan yksiulotteisen harmonisen värähtelijän yhtälö

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_{nl}(r)}{dr^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 u_{nl}(r) = E_{nl} u_{nl}(r).$$

Yleisesti sijoitamme yhtälöön (129) yrittteen

$$R_{nl}(r) = r^l W(\alpha^2 r^2) e^{-\alpha^2 r^2/2}, \quad (130)$$

jossa  $\alpha^2 = m\omega/\hbar$ . Järjestelemällä termit uudestaan ja tekemällä muuttujanvaihto  $\chi = \alpha^2 r^2$  saamme

$$\chi W''(\chi) + \left( l + \frac{3}{2} - \chi \right) W'(\chi) + \left( \frac{E - (l + \frac{3}{2})\hbar\omega}{2\hbar\omega} \right) W(\chi) = 0. \quad (131)$$

Tämä on Laguerren liittoyhtälö, jonka ratkaisu löytyy taulukkirjoista.

Tässä tapauksessa ratkaisu on  $L_n^{l+\frac{1}{2}}(\chi)$ , jos

$$n = \frac{E - (l - \frac{3}{2})\hbar\omega}{2\hbar\omega},$$

jossa  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Edellisestä lausekkeesta saadaan ominaisenergian lauseke

$$E_{nl} = \hbar\omega(2n + l + \frac{3}{2}), \quad (132)$$

joita vastaavat ominaisfunktiot ovat

$$R_{nl}(r) = r^l L_n^{l+\frac{1}{2}}(-\alpha^2 r^2) e^{-\alpha^2 r^2/2}. \quad (133)$$

Saimme ratkaisun erikoisfunktion ja alkeisfunktioiden tulona. Laguerren liittopolynomien  $L_n^{l+\frac{1}{2}}$  arvoja voidaan laskea myös numeerisesti ja voimme käyttää yhtälöitä (132, 133) DY:n (129) numeeristen ratkaisujen tarkkuuden tutkimiseen. Tämä vertailu ei kuitenkaan pidä paikkaansa mielivaltaisen suurille  $n$ , koska pyörästysvirheet ja Laguerren liittopolynomien laskemiseen käytettävien numeeristen menetelmien virheet kasvavat, kun  $n$  kasvaa. Vertailu ei ole siis mielekäs, kuin kohtalaisen pienille  $n$ :n arvoille.

## 5.6 Vedynekaltainen atomi

Vedynekaltaisen atomin atomin potentiaali on keskeissymmetrinen potentiaali, joka kuvaa elektronia,  $q = -e$ , atomytimen,  $q = Ze$ , synnyttämässä kentässä. Ytimen ja elektronin välillä vaikuttaa Coulombin potentiaali

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}, \quad (134)$$

jossa  $r$  on hiukkasten välinen etäisyys toisistaan. Efektiivinen potentiaali on tällöin

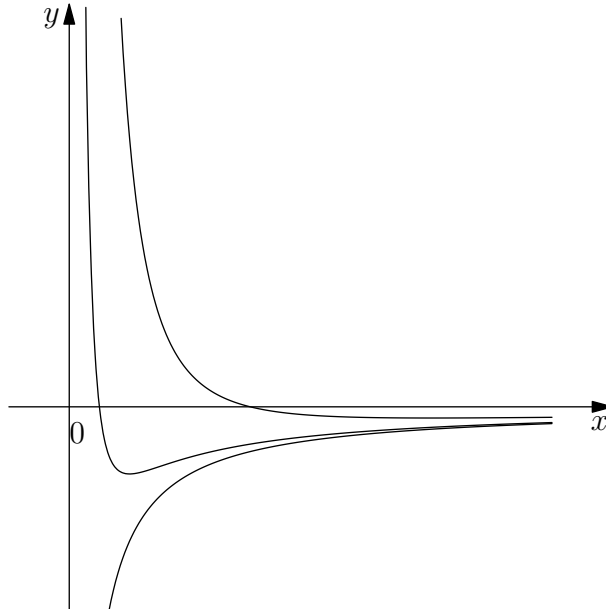
$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{l(l+1)}{2mr^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}. \quad (135)$$

SY:n radiaalinen muoto on johdettu jo aiemmin (12) ja sen ratkaisut [3] ovat radiaaliset aaltofunktiot

$$R_{nl}(r) = e^{-\frac{Zr}{na_0}} r^l \left( c_0 + c_1 r + \dots + c_{n-l-1} r^{n-l-1} \right), \quad (136)$$

jossa

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} \quad (137)$$



Kuva 7: Efektiivisen Coulombin potentiaalin kuvaajat, kun  $l = 0$ ,  $l = 1$  ja  $l = 2$

on Bohrin säde ja  $\{c_0, c_1, \dots, c_{n-l-1}\} \in \mathbb{R}$  ovat vakioita. Tyypillisesti vedynkaltaisen atomin potentiaalin yhteydessä merkitään jotakin tiettyä kvanttilukua  $l$  vastaavaa ominaisfunktiota  $R_{nl}(r)$  siten, että

$$n = 1, 2, \dots, \quad (138)$$

$$l = 0, 1, \dots, (n - 1) \quad (139)$$

ja kuten keskeissymmetrisen potentiaalin yleisessä käsittelyssä todettiin

$$m = l, l - 1, \dots, -l. \quad (140)$$

On huomattava poikkeus, että pääkvanttiluku  $n$  ei tässä tapauksessa viittaa aaltofunktion nollakohtien lukumäärään, vaan numerointi alkaa ykkösestä. Ominaisenergian lauseke

$$E_n = -\frac{1}{2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \right) \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (141)$$

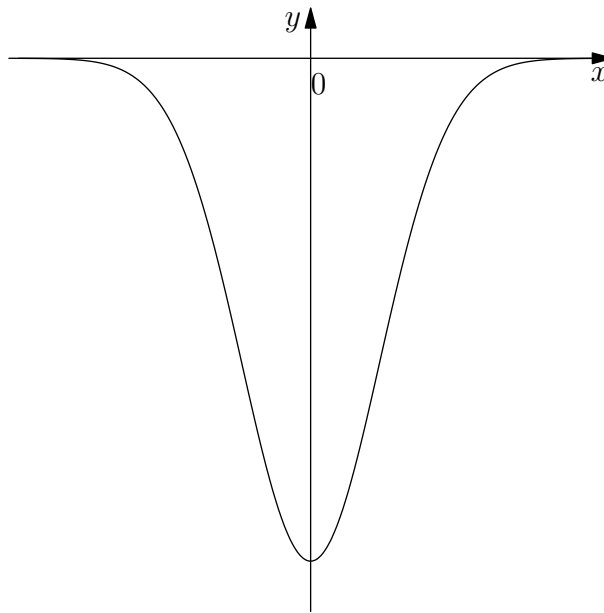
johdetaan esimerkiksi viitteissä [21] ja [22]. Huomaamme, että ominaisenergia riippuu vain kvanttiluvusta  $n$ . Ominaisenergiatilat ovat siis degeneroituneita kvanttilukujen  $l$  ja  $m$  suhteen. Vain perustilan energia ei ole degeneroitunut.

## 5.7 Gaussin potentiaali

Luonnossa esiintyvät potentiaalit eivät ole täysin suorakulmaisia tai äärettömiä. Gaussin potentiaali on äärellinen ja symmetrinen, sekä jatkuvasti derivoituva. Se on käyttökelpoinen työkalu approksimoitaessa puolijohteiden elektronirakennetta numeerisesti [23]. Potentiaalikuoppaa kuvaava potentiaalifunktio on

$$V(x) = -V_0 e^{-\alpha x^2}, \quad (142)$$

missä  $V_0 > 0$  ja  $\alpha > 0$ .



Kuva 8: Gaussin potentiaali

SY ei ratkea analyttisesti tämänkään potentiaalikuopan tapauksessa. Voidaan kuitenkin osoittaa [24], että sidottuja tiloja on äärellinen määrä ja perustilan energialle saadaan yläraja käyttämällä WKB- ja variaatiomenetelmiä. Osoittautuu [25], että sidottujen tilojen lukumäärä on riippuvainen ainoastaan termistä  $V_0/\alpha$ , sillä sidottujen tilojen lukumäärä saadaan lausekkeesta

$$N = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{V_0}{\alpha}} \quad (143)$$

ja lisäksi ainakin yksi sidottu tila on olemassa kun  $\int_{-\infty}^{\infty} V(x) dx < 0$ . Potentiaalifunktion lausekkeesta näemme, että parametri  $\alpha$  määrittelee potentiaalilin "leveyden" ja  $V_0$  "syvyyden". Huomaamme, että sidottujen tilojen luku-

määrään vaikuttaa siis potentiaalin muoto, eikä niinkään potentiaalin "vetovoima". Sidottuja tiloja saadaan siis sitä enemmän, miten monta kertaa syvyys  $V_0$  on leveyttä  $a$  suurempi.

## 5.8 Potentiaalikuoppien upottaminen

Potentiaalikuoppien käsitteleminen kynällä ja paperilla, sekä tietokoneella eroavat toisistaan jonkin verran. Tietokoneelle välit ovat aina rajoitettuja, koska lukualueet (*int*, *float*, *long*, *double*) ovat rajallisia. Lukuun ottamatta symbolisen matematiikan ohjelmistoja, ovat välit tietokoneelle aina myös diskreettejä, koska mielivaltaisen pientä lukua ei ole.

Paperilla rajankäynti tai integrointi onnistuu yksinkertaisissa tapauksissa helposti ja mielivaltaisella tarkkuudella, mutta tietokoneella tarkkuuden määräävät käytössä oleva aika, laskentakapasiteetti, lukualueiden koko ja jossain määrin myös käytössä olevat kirjastot. Nämä rajoitukset huomioiden, on mahdollista kuvailla potentiaalikuoppia tietokoneen ymmärtämässä muodossa.

Yleisesti, äärettömyyttä on mahdollista käsitellä käyttämällä ehtolauseita ja käsittelemällä itseisarvoltaan hyvin suuret luvut ja niiden tuottamat erikoistapaukset erikseen. Tämä vaatii ohjelman laatijalta huolellisuutta, jotta kaikki mahdolliset tapaukset tulevat käsitellyiksi. Yleensä kaikkien tapausten käsitteleminen tai ennakoiminen ei ole mahdollista ja tällöin tärkeintä on huomauttaa käyttäjälle, että saatu tulos saattaa sisältää virheitä tai olla suorastaan väärä.

Tässä työssä äärettömän ongelmia on yritetty välttää kahdella tavalla. Äärettömyksiä sisältävien potentiaalikuoppien tapauksessa on helposti löydettävissä ne kuopat, joiden molemman tai toisen seinämän sisälle ei hiukkanen pääse tunneloitumaan. Kutsutaan tällaisia seinämiä koviksi. Asetetaan kovan seinämän reunaan alkupiste  $x_0 = -a$ , alkuarvo  $y(x_0) = 1$  ja derivaatan alkuarvo  $y'(x_0) = 0$ . Määrittelemällä alkuarvot näin, tyydytään käsittelemään ratkaisuja vain potentiaalikuopan sisäpuolella. Nyt, esimerkiksi, ääretön suorakulmainen kuoppa on helppo käsitellä numeerisesti ja kuopan ääretön syvyys peittyi alkuarvojen määrittelyn alle, aivan kuten käsin laskettaessa.

On kuitenkin olemassa potentiaalikuoppia, joiden syvyys on ääretön, mutta seinämät eivät ole kovia. Kutsutaan tällaisia seinämiä pehmeiksi. Äärettömiä, pehmeäseinäisiä potentiaaleja ovat esimerkiksi  $V(x) = |x|$  ja harmoninen värähtelijä  $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$ .

Pehmeäseinäisten äärettömien kuoppien tapauksessa ongelmaa on lähestyttävä hieman toisin. Äärettömän syvän suorakulmaisen potentiaalin tapauksessa kuopassa oleva hiukkanen ei tunneloidu, vaan löytyy aina kuo-

pan reunojen sisäpuolelta. Nyt hiukkanen voi löytyä seinämän sisältä miten pitkältä vain, koska seinämän sisällä SY:n ratkaisufunktio  $\psi(x) \rightarrow 0$ , kun  $x \rightarrow \infty$ . Tällöin myös todennäköisyys löytää hiukkanen paikasta  $x$  lähestyy nollaa, koska  $|\psi(x)|^2 \rightarrow 0$ , kun  $x \rightarrow \infty$ . Näin ollen sovellamme kovaseinäisten kuoppien tapausta  $x$ -akselille ja määräämme alkuarvot siten, että alkuarvot  $y'(x_0) = 0$ ,  $y(x_0) = 1$  jossakin pisteessä  $x_0$ , joka on riittävän pitkällä seinämän sisällä. Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että upotamme potentiaaliukuoppamme toiseen, äärettömän syvään, potentiaaliukuoppaan, jonka kova seinä on kohdassa  $x_0$ . Tämä on approksimaatio ja laskentaan tuodun virheen määrä riippuu pisteen  $x_0$  valinnasta. Huomataan, että hiukkasen energian kasvaessa, upotetun potentiaalilin seinämä lähestyy pistettä  $x_0$  ja samalla tehty virhe kasvaa, jolloin virheen pienentämiseksi siirretään seinämiä kauemmaksi.

## 6 Tulokset, analyysi ja päätelmät

Seuraavaksi käsittelemme numeeristen algoritmien tuottamia tuloksia ja vertailemme niitä analyttisiin ratkaisuihin niissä tapauksissa kun analyttinen ratkaisu on olemassa. Tapauksissa, joissa SY ei ratkea analyttisesti, vertaamme algoritmeja toisiinsa. Menetelmän tarkkuus analyttisesti ratkeavassa tapauksessa antaa viitteitä menetelmän tarkkuudesta yleisemminkin. On kuitenkin pidettävä mielessä, että potentiaaliukuopat, jotka sisältävät epäjatkuvuuksia kasvattavat algoritmin paikallista virhettä epäjatkuvuuskohdissa. Näin ollen menetelmät, jotka toimivat hyvin sileille potentiaaliukuopille voivat tuottaa odotettua epätarkempia tuloksia tai menetelmän suoritus voi keskeytyä, kun kyseessä on epäjatkuvuuksia sisältävä potentiaali. Näiden tutkimusten lisäksi vertaamme saatuja tuloksia julkaisuissa ja kirjallisuudessa esiintyviin arvoihin.

Ensin käsittelemme lyhyesti yksikköjärjestelmää, jota tätä työtä varten kirjoitettu ohjelma käyttää ja, jossa tulokset on ilmaistu.

### 6.1 Hartreen yksiköt

Ohjelmakoodin yksinkertaistamiseksi valittiin käyttöön yksikköjärjestelmä, jota käytetään yleisesti atomi- ja ydinfysiikan laskuissa. Tämän yksikköjärjestelmän esitteli Douglas Hartree vuonna 1928 julkaistussa artikkelissaan [26]. Hän nimitti yksiköitä *atomiksi yksiköiksi* (atomic units). Tulokset on ilmaistu näissä yksiköissä.

Hartreen yksikköjärjestelmässä pätee

$$\hbar = m_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = e = 1, \quad (144)$$

jolloin Schrödingerin yhtälö yksinkertaistuu muotoon

$$-\frac{1}{2}\psi''(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (145)$$

On mahdollista johtaa lisää suureita, jotka ovat arvoltaan yksi Hartree yksiköissä. Näitä ovat esimerkiksi Hartree energia  $E_h \approx 27,211$  eV ja Bohrin säde  $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$ .

Yksikköjärjestelmän muutos vaikuttaa luonnollisesti myös potentiaali-funktioihin. Erityisesti meitä kiinnostavat sellaiset potentiaalit, joissa Schrödingerin yhtälö ratkeaa analyttisesti. Tällaisille potentiaaleille energian ominaisarvot ovat Hartree yksiköissä usein rationaalisia.

Seuraavassa taulukossa on listattu esiteltyjen analyttisesti ratkeavien potentiaalien energiatilojen ominaisarvot SI- ja Hartree yksiköissä.

Taulukko 1: Analyttisesti ratkeavien potentiaalien energian ominaisarvot SI- ja Hartree yksiköissä.

Potentiaali	$E_n$ , SI-yksiköt	$\tilde{E}_n$ , Hartree-yksiköt
Harmoninen värähtelijä	$\hbar\omega(n + \frac{1}{2})$	$\omega(n + \frac{1}{2})$
Vedynkaltainen atomi	$-\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}\right)\frac{Z^2}{n^2}$	$-\frac{1}{2n^2}$
Ääretön suorakulmainen	$\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{2a}\right)^2$	$\frac{1}{2}\left(\frac{n\pi}{2a}\right)^2$

Taulukosta 6.1 nähdään, että esimerkiksi vedynkaltaisen atomin perustilan energia Hartree-yksiköissä on  $\tilde{E}_1 = -\frac{1}{2}$ . Energia SI-järjestelmän yksiköissä saadaan kertomalla Hartree-energialla  $E_1 = \tilde{E}_1 E_h \approx -\frac{1}{2} \times 27,211$  eV  $\approx -13,605$  eV.

## 6.2 Analyttisesti ratkeavat tapaukset

Valitsimme kolme analyttisesti ratkeavaa potentiaali-kuoppaa tutkittavaksi valituilla menetelmillä. Seuraavissa taulukoissa on esitetty saadut tulokset perustilalle, analyttinen ratkaisu ja analyttisen ja numeerisen ratkaisun ero. Arvioimme menetelmien tarkkuutta ja soveltuvuutta Schrödingerin yhtälön ratkaisemiseen näiden tulosten pohjalta. Lisää tuloksia löytyy liitteestä A, jossa on esitetty tulokset viidelle alimmalle tilalle.



### 6.2.1 Harmoninen värähtelijä

Tässä kappaleessa esittelemme tulokset harmonisen värähtelijän potentiaallille, kun  $\omega = 1$ . Taulukoissa on esitetty ohjelman löytämät perustilan energian ominaisarvot askelpituuksille  $\xi = \{0,2, 0,1, 0,01\}$ .

Taulukosta 2 nähdään, että Numerovin menetelmä, Numerovin matriisimenetelmä, Runge-Kutta-Fehlberg 4(5) (RKF) ja neljän pisteen Runge-Kutta-menetelmä (RK4) ovat selvästi tarkempia kuin Eulerin menetelmä tai Rungen, Kuttan ja Nyströmin menetelmä (RKN). Eulerin menetelmä tuottaa oikean suuntaisia tuloksia, mutta jää vertailussa luonnollisesti tarkempien menetelmien jalkoihin. Odotetusti korkeimman kertaluvun menetelmät ovat tarkimmat taulukoitujen tulosten perusteella. Numerovin matriisimenetelmä on ylivoimaisesti tarkin, kun askelpituus on  $\xi = 0,01$ . RKF-menetelmä on adaptiivinen menetelmä, joten sen tuottamat tulokset eri askelpituuksien alkuarvoille ovat hyvin lähellä toisiaan.

Taulukko 2: Harmonisen värähtelijän perustilan  $n = 0$  energian ominaisarvot numeerisesti  $\tilde{E}_0$  ja analyttisesti  $E_0 = \frac{1}{2}$  [E], askelpituuksille  $\xi = \{0,2,0,1,0,01\}$  ja  $\omega = 1$ .

Menetelmä	$\xi$	$\tilde{E}_0$	$ E_0 - \tilde{E}_0  \times 10^{-6}$
Euler	0,2	0,56	59604,02
	0,1	0,53	28974,85
	0,01	0,50	2827,76
RK4	0,2	0,50	6,85
	0,1	0,50	0,24
	0,01	0,50	0,61
Numerov	0,2	0,50	7,32
	0,1	0,50	0,61
	0,01	0,50	0,61
RKN	0,2	0,56	60413,21
	0,1	0,53	29437,50
	0,01	0,50	2807,01
Numerov-Matriisi	0,2	0,50	6,28
	0,1	0,50	0,39
	0,01	0,50	$4,40 \times 10^{-5}$
RKF4(5)	0,2	0,50	10,51
RKF4(5)	0,1	0,50	5,49
RKF4(5)	0,01	0,50	9,16

RK4 ja RKN ovat neljättä kertalukua, mutta näistä RK4 on selkeästi tarkempi harmonisen värähtelijän tapauksessa. RKN menetelmän heikkous

on yllättävää, mutta askelpituuden lyhetyssä menetelmän tarkkuus kasvaa nopeammin korkeammille tiloille, kuin Eulerin menetelmässä. Tämä nähdään liitteen A taulukosta 9.

Vertaillaan menetelmien virheitä perustiloilla. Huomataan, että askelpituuden puolittuessa  $0,2 \rightarrow 0,1$  Numerovin- ja Numerovin matriisimenetelmän virhe pienenee kertaluvulla. Sama ilmiö toistuu Numerovin matriisimenetelmälle, RKN- ja Eulerin menetelmille, kun askelpituus laskee  $0,1 \rightarrow 0,01$ . Tässä Numerovin -matriisimenetelmä tuottaa joukon tarkimman tuloksen ja virhe tippuu tasolle  $|\tilde{E}_n - E_n| = 0,044 \times 10^{-9} [E]$ . Tarkkuus heikkenee korkeampien tilojen tapauksessa, mutta vain vähän, sillä viidennen tilan virhe on vain kertaluokan suurempi, kuin perustilalle.

RK4 ja Numerovin menetelmien virheet pysyvät samalla tasolla pienimmillä askelpituuksilla. Tämä viittaa siihen, että askelpituuden ollessa  $0,01$ , on tarkemmilla menetelmillä saavutettu taso, jolla askelpituuden lyhentäminen ei oleellisesti vaikuta tarkkuuteen.

### 6.2.2 Ääretön potentiaaliukuoppa

Tässä kappaleessa esittelemme tulokset äärettömän potentiaaliukuopan tapaukselle. Taulukossa 3 on listattuna perustilan energiat, kun potentiaaliukuopan leveys  $a = 10$  pituuden yksikköä ja askelpituudet  $\xi = \{0,2, 0,1, 0,01\}$ .

Äärettömälle potentiaaliukuopalle paras tarkkuus saavutettiin pisimmällä askelpituudella käyttämällä RKN- ja RK4-menetelmiä. RKN-menetelmällä laskettu ensimmäisen tilan tarkkuus on jo erittäin hyvällä tasolla:  $|\tilde{E}_n - E_n| = 0,455 \times 10^{-9} [E]$ . RK4-menetelmän tarkkuus samalle tilalle on kolme kertalukua heikompi. Tämäkään tulos ei ole huono, mutta osoittaa, että samaa kertaluokkaa olevien menetelmien välillä voi olla huomattavia eroja tarkkuudessa.

Yllättävää taas on Numerovin ja Numerovin matriisimenetelmän heikko tarkkuus verrattuna neljännen kertaluvun menetelmiin. Tilanne paranee oleellisesti, kun askelpituutta pienennetään, mutta Numerovin matriisimenetelmän tarkkuus säilyy Eulerin menetelmän tasolla myös lyhyille askelpituuksille. Tämä voi johtua pyöristysvirheistä matriisien käsittelyvaiheessa.

### 6.2.3 Vedynkaltainen atomi

Vedynkaltaisen atomin potentiaali näyttää yksinkertaiselta matemaattisesti, mutta numeeriselta kannalta se on haastava. Origoa lähestyttäessä potentiaalifunktion arvot lähestyvät ääretöntä ja origosta ulospäin käyttäytyminen on asymptoottista. Tästä syystä virheet kasautuvat eri tavoilla lä-

Taulukko 3: Äärettömän potentiaalikuopan perustilan  $n = 1$  energian ominaisarvot numeerisesti  $\tilde{E}_1$  ja analyttisesti  $E_1 = 0.0494$  [E], askelpituuksille  $\xi = \{0,2,0,1,0,01\}$ .

Menetelmä	$\xi$	$\tilde{E}_1$	$ E_1 - \tilde{E}_1  \times 10^{-6}$
Euler	0,2	0,048	1556,40
	0,1	0,049	781,25
	0,01	0,049	78,74
RK4	0,2	0,049	0,61
	0,1	0,049	$0,46 \times 10^{-3}$
	0,01	0,049	$6,65 \times 10^{-3}$
Numerov	0,2	0,050	372,32
	0,1	0,049	1,22
	0,01	0,049	1,22
RKN	0,2	0,049	$0,46 \times 10^{-3}$
	0,1	0,049	0,02
	0,01	0,049	$0,14 \times 10^{-3}$
Numerov- Matriisi	0,2	0,047	1916,25
	0,1	0,048	972,35
	0,01	0,049	98,6
RKF4(5)	0,2	0,049	0,0001
RKF4(5)	0,1	0,049	0,0005
RKF4(5)	0,01	0,049	0,0011

hellä ja kaukana origosta. Kaukana origosta muutokset hilapisteiden välillä ovat pieniä ja pyöristysvirheiden kasautuminen on merkittävää. Origon lähellä menetelmän virhe kasvaa. Tästä syystä valitsemamme tapa suorittaa numeerinen integrointi yleisesti (kohta 4.2) auttaa virheiden hallitsemisessa. Laskenta aloitetaan hyvin läheltä origoa ja kaukaa origosta, jolloin lähestytään liimauspistettä jossakin pisteessä  $x_l$ . Tällöin origosta etäännyttäessä potentiaalifunktion arvot peräkkäisissä hilapisteissä lähestyvät toisiaan ja menetelmän virhe ei pääse kasautumaan aivan niin paljon, kuin origoa lähestyttäessä läheltä; toisaalta origoa lähestyttäessä, potentiaalifunktion arvojen erotus peräkkäisissä hilapisteissä kasvaa, jolloin pyöristysvirheiden merkitys vähenee.

Taulukosta 4 huomataan, että parhaiten vaikeasta tilanteesta selviytyy RK4. On myös hyvä huomata, että virhe on askelpituuden muutoksista huolimatta samaa kertaluokkaa. Askelpituuden puolittaminen laskee virhettä noin kolmannekseen, mutta lyhentäminen kymmenenteen osaan ei oleellisesti vaikuta tarkkuuteen.

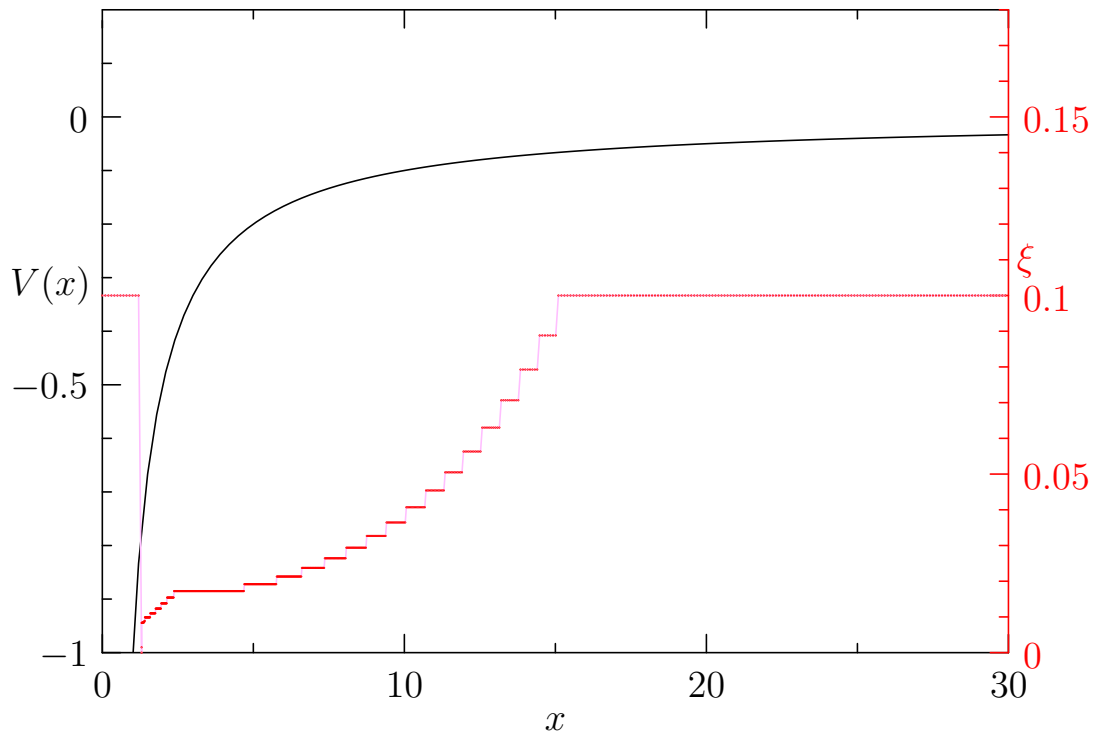
RKF-menetelmän olisi odottanut suoriutuvan hieman paremmin. Tarkemmissa tutkimuksissa osoittautui, että vedynkaltaisen atomin potentiaalilin tapauksessa neljännen ja viidennen kertaluvun menetelmien virheet olivat käytetyllä RKF-menetelmällä hyvin lähellä toisiaan, kun laskentaa suoritettiin origon läheisyydessä:  $x \in [0, \frac{x_l}{2}]$ . Menetelmän oman virhearvion, eli neljännen- ja viidennen kertaluvun menetelmien tulosten ero, oli  $\epsilon < 10^{-8}$ . Näin ollen menetelmä ei lyhentänyt askelpituutta heti origon lähellä, vaan vasta lähestyttäessä liimauspistettä.

Taulukko 4: Vedynkaltaisen atomin perustilan  $n = 1$  energian ominaisarvot numeerisesti  $\tilde{E}_1$  ja analyttisesti  $E_1 = \frac{1}{2}$  [E], kun askelpituus  $\xi = \{0,2,0,1,0,01\}$ .

Menetelmä	$\xi$	$\tilde{E}_1$	$ E_n - \tilde{E}_1  \times 10^{-6}$
Euler	0,2	-0,46	33471,66
	0,1	-0,47	30835,47
	0,01	-0,48	19507,45
RK4	0,2	-0,50	51,37
	0,1	-0,50	1,87
	0,01	-0,50	1,18
Numerov	0,2	-0,48	23807,98
	0,1	-0,50	2985,23
	0,01	-0,50	32,35
RKN	0,2	-0,37	129628,30
	0,1	-0,41	81427,76
	0,01	-0,58	75493,73
Numerov-matriisi	0,2	-0,46	37711,40
	0,1	-0,47	17961,18
	0,01	-0,48	24173,81
RKF4(5)	0,2	-0,50	109,40
	0,1	-0,50	18,16
	0,01	-0,50	1,75

RKF-menetelmä korjaa omaa askelpituuttaan paikallisen virheen mukaan, kuva 9. Liimauspiste on hyvin lähellä vallin reunaa. Menetelmä tiiputtaa askelpituutta radikaalisti lähestyttäessä liimauspistettä origon puolelta.

Butcher mainitsee myös kirjassaan [6] RKF-menetelmien käyttäytymisestä epäjatkuvuuksien lähellä ja toteaa, että RKF-menetelmät ovat askelpituuden suhteen alkuarvoherkkiä. Tällaisesta havaittiin viitteitä, sillä menetelmän virhe laskee hieman askelpituuden puolittuessa.



Kuva 9: Efektiivisen Coulombin potentiaalin kuvaaja ja RKF-menetelmän askelpituudet, kun  $n = 0$ ,  $l = 0$  ja askelpituuden alkuarvo  $\xi = 0,1$ . Potentiaalfunktion arvot ovat luettavissa vasemmalta pysty akselilta  $V(x)$  ja askelpituuksien arvot oikealta pysty akselilta  $\xi$ .

Numerov-pohjaiset menetelmät eivät pärjää tarkkuudessa RK4:lle. Numerovin integroijan tarkkuus on pienimmällä askelpituudella noin kertaluvun päässä tarkimmasta tuloksesta. Yllättävää on Numerovin matriisimenetelmän Eulerin menetelmää vastaava tarkkuus. Tämä voi johtua menetelmän herkkyydestä epäjatkuvuuksille, kuten RKF-menetelmän tapauksessa.

RKN-menetelmän epätarkkuus on huolestuttava. RK4 menetelmän tarkkuus saavutetaan vasta kun askelpituus  $\xi = 0,0001$ . Virheiden kasaantuminen näyttää olevan tälle menetelmälle aivan erityisen iso ongelma tässä tapauksessa.

Seuraavaksi tutkimme numeeristen menetelmien suorituskykyä tapauksissa, joissa Schrödingerin yhtälö ei ratkea analyttisesti.

### 6.3 Ei-analyttisesti ratkeavat tapaukset

Ei-analyttisesti ratkeavien tapausten kohdalla ratkaisu on löydettävä joko numeerisesti tai esimerkiksi graafisesti. Käytämme kuitenkin vain numeerisia menetelmiä energian ominaisarvojen etsimiseen. Koska analyttistä ratkaisua ei ole, vertaamme saatuja tuloksia kirjallisuudessa ja artikkeleissa julkaistuihin tuloksiin, sekä esiteltyihin, tarkemmiksi havaittuihin, menetelmiin.

#### 6.3.1 Äärellinen potentiaaliukuoppa

Äärellinen potentiaaliukuoppa sisältää hyppäsepäjatkuvuudet kohdissa  $x = \{-2, 5, 2, 5\}$ . Näissä pisteissä potentiaalifunktion derivaatan arvo on ääretön. Käytännössä äärettömään derivaattaan ei koskaan päädytä, sillä potentiaalifunktio on yksiarvoinen ja menetelmän askelpituus äärellinen.

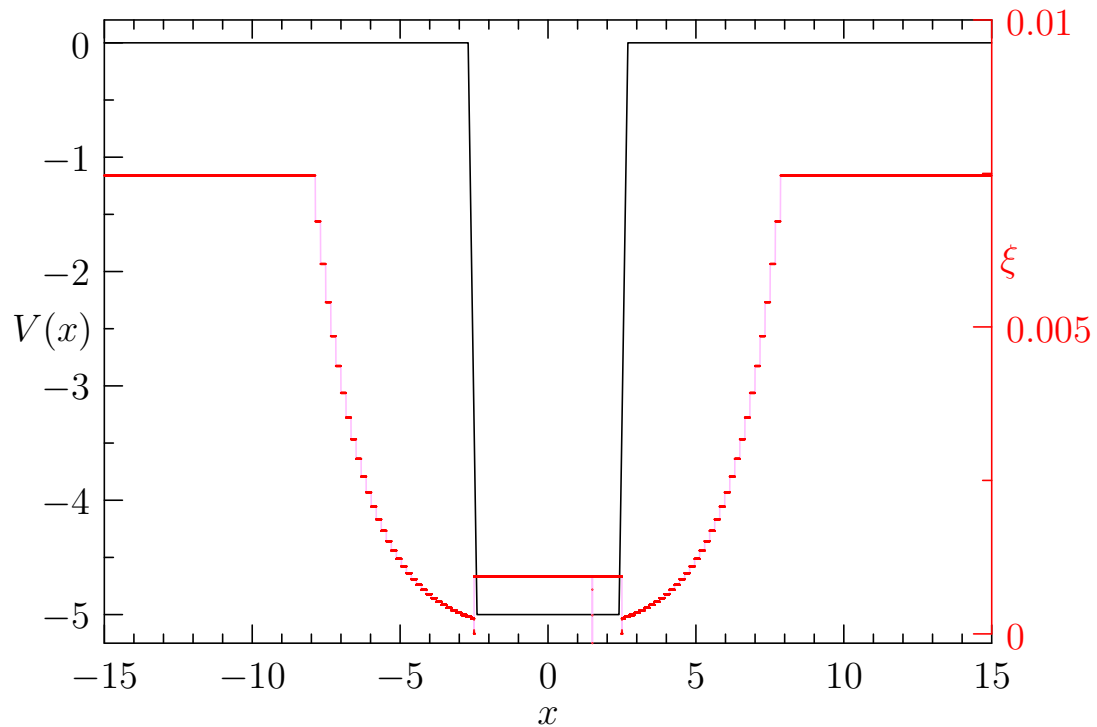
Äärellisen potentiaaliukuopan dimensioiksi valittiin  $V_0 = 5$  [E] ja  $L = 5$  [L]. Tällaisessa potentiaalissa sijaitseva hiukkanen voi olla kuudella eri tilalla. Koska kirjallisuudesta tai artikkeleista ei löytynyt vastaavan potentiaaliukuopan energian ominaisarvoja, saadaan toinen arvio ominaisarvoille Newton-Raphson-menetelmällä iteroimalla. Iteroinnissa käytettiin virhelähteiden vähentämiseksi yhtälöiden (111) symbolisesti laskettuja derivaattoja ja peräkkäisten iteraatioaskeleiden erolle tavoitearvoa  $|x_{n+1} - x_n| < 10^{-9}$  [E]. Siis laskenta lopetettiin, kun kahden perättäisen iteraatioaskeleen eron itseisarvo oli alle  $10^{-9}$  [E].

Taulukko 5: Äärellisen suorakulmaisen potentiaalin perustilan energian ominaisarvot numeerisesti  $\tilde{E}_0$  ja Newton-Raphson - menetelmällä  $E_0 = -4,84463$  [E], kun askelpituus  $\xi = \{0,2,0,1,0,01\}$ .

Menetelmä	$\xi$	$\tilde{E}_0$	$ E_0 - \tilde{E}_0  \times 10^{-6}$
Euler	0,2	-4,83	17049,13
	0,1	-4,83	14771,65
	0,01	-4,84	1411,64
RK4	0,2	-4,84	7120,56
	0,1	-4,84	1760,08
	0,01	-4,84	182,78
Numerov	0,2	-4,85	4356,82
	0,1	-4,84	5356,32
	0,01	-4,84	549,19
RKN	0,2	-4,83	11738,51
	0,1	-4,83	11640,83
	0,01	-4,84	1107,30
Numerov- matriisi	0,2	-4,85	1119,64
	0,1	-4,85	5633,99
	0,01	-4,85	552,09
RKF4(5)	0,2	-4,85	9,92
	0,1	-4,85	0,02
	0,01	-4,85	2,20

Kaikki menetelmät tuottavat kaikilla tutkituilla askelpituuksilla samansuuntaiset tulokset. Pienin ero iteroidun ja integroidun tuloksen välillä oli RKF-menetelmällä. Äärellinen hyppäysepäjatkuvuus ei näytä vaikuttavan menetelmän toimintaan aivan yhtä paljon, kuin vedynkaltaisen atomin potentiaalin tapauksessa. Kuvasta 10 nähdään, että menetelmä alkaa pienentää askelpituuttaan jo selvästi ennen potentiaaliuopan reunaa ja askelpituuden minimi saavutetaan epäjatkuuskohdissa. Heti kuopan sisällä askelpituutta on pystytty kasvattamaan.

RK4- ja Numerov-pohjaiset menetelmät tuottavat tulokset, jotka ovat virheeltään hyvin lähellä toisiaan. Numerovin menetelmältä olisi odottanut tarkempaa arviota, mutta epäjatkuvuudet vaikuttavat molempien menetelmien tarkkuuteen ja tarkkuus jää selkeästi odotetusta. RK4- ja Numerovin menetelmillä päästään RKF-menetelmän tarkkuuteen laskenta-ajan kustannuksella laskemalla askelpituus hyvin pieneksi  $\xi \propto 10^{-5}$ . Tämä ei ole käytännöllistä. Tarkkuusvaatimuksista riippuen on suositeltavaa käyttää korkeamman asteen menetelmää tai muuttuvan askelpituuden menetelmää.



Kuva 10: Äärellisen potentiaali kuopan kuvaaja ja RKF-menetelmän askelpituudet, kun  $n = 0$  ja askelpituuden alkuarvo  $\xi = 0,2$ . Potentiaalfunktion arvot ovat luettavissa vasemmalta pystyakselilta  $V(x)$  ja askelpituuksien arvot oikealta pystyakselilta  $\xi$ .

### 6.3.2 Gaussin potentiaali

Gaussin potentiaali ei sisällä epäjatkuvuuksia ja potentiaalfunktion derivaatat ovat matalalle potentiaalille hyvin maltilliset. Voisi siis odottaa, että menetelmät suoriutuisivat integroinnista tarkkuuteensa nähden hyvin.

Gaussin potentiaalin ratkaisua vertailtiin Fernandezin artikkelissa [25] esitettyihin arvoihin, kun  $V_0 = 1$ ,  $\alpha = 1$  ja  $n = 0$ .

Eulerin, RKN- ja Numerovin menetelmät ovat tarkkuudeltaan hyvin lähellä toisiaan, kun askelpituus on pisimmillään. Numerovin menetelmän tapauksessa tämä on yllättävää, sillä Numerovin matriisimenetelmä samalla askelpituudella tuottaa neljä kertalukua tarkemman ratkaisun. Matriisimenetelmän tarkkuuteen päästään suoralla integrointimenetelmällä, kun askelpituus laskee puoleen. Tämä antaa aihetta epäillä, että automaattisesti energian ominaisarvoja etsivä algoritmi löytänyt logaritmisin derivaatan lokaalin minimin, jolloin seuraava arvo jää löytymättä.



Taulukko 6: Gaussin potentiaalin,  $V_0 = 1$ ,  $\alpha = 1$ , perustilan  $n = 0$  energian ominaisarvot numeerisesti  $\tilde{E}_n$  ja kirjallisuudesta  $E_0 = 0,47740$  [E], kun askelpituus  $\xi = \{0,2, 0,1, 0,01\}$ .

Menetelmä	$\xi$	$\tilde{E}_0$	$ E_0 - \tilde{E}_0  \times 10^{-6}$
Euler	0,2	-0,43	52881,57
	0,1	-0,48	1443,58
	0,01	-0,48	2560,52
RK4	0,2	-0,48	19,02
	0,1	-0,48	10,47
	0,01	-0,48	9,25
Numerov	0,2	-0,46	15539,65
	0,1	-0,48	9,25
	0,01	-0,48	9,86
RKN	0,2	-0,43	48307,92
	0,1	-0,45	23590,51
	0,01	-0,48	2283,42
Numerov- matriisi	0,2	-0,48	4,13
	0,1	-0,48	9,67
	0,01	-0,48	10,02
RKF4(5)	0,2	-0,48	894,73
	0,1	-0,48	9,30
	0,01	-0,48	9,04

RKN-menetelmän heikkoon suoritukseen on vaikea löytää hyvää syytä. Menetelmän askelpituuden lyhentäminen tasolle  $\xi \propto 10^{-5}$  antaa oikein kolme merkitsevää numeroa. Onko kyseessä menetelmän soveltumattomuus tämällyyppisille ongelmille, vai jokin tietokoneen lukualueen rajallisuuden ja pyöristysvirheisiin liittyvä omalaatuisuus, on epäselvää. Menetelmän soveltuvuus vaatii lisätutkimuksia ja olisikin mielenkiintoista vertailla saman kertaluokan RKN-menetelmien suorituskykyä keskenään.

RK4-menetelmä tuottaa joukon tarkimman ratkaisun Numerovin matriisimenetelmän kanssa jo lyhimmällä tutkitulla askelpituudella. Tarkkus ei parane oleellisesti askelpituuden lyhentyessä. RKF-menetelmä osoittaa jälleen alkuarvoherkkyytensä askelpituuden suhteen. Menetelmä tuottaa kahdella lyhimmällä askelpituuden arvolla pienimmät virheet.

Tulosten tarkkuuteen vaikuttaa se, miten lähelle potentiaalikuopan minimikohta liimauspiste asettuu. Gaussin potentiaalin tapauksessa liimauspiste  $x_l \approx \frac{\alpha}{3}$  perustilalle. Potentiaalin minimikohta on myös potentiaalifunktion derivaatan nollakohta ja lähellä tätä pistettä laskettavat derivaatat voivat olla hyvin pieniä. Tämä on vaikea tilanne liukuluvuilla laskettaessa

ja voi tuottaa huomattavia virheitä. Numerovin matriisimenetelmä on tälle immuuni, ja RKF-menetelmä tarkkailee omaa virhettään ja etenee varsin pienin askelin potentiaalikuopan minimikohdan lähellä.

## 6.4 Päätelmät

Differentiaaliyhtälöiden ratkaiseminen numeerisesti on lähes aina kompromissi tarkkuuden, ajankäytön ja käytettävissä olevan laskentatehon tai muistikapasiteetin välillä. Schrödingerin yhtälön ratkaiseminen ei eroa tästä lainkaan. Numeeristen menetelmien näkökulmasta Schrödingerin yhtälö petollinen tutkittava. Rauhallisesti käyttäytyvä potentiaalifunktio, derivatan arvot nolliä tai lähes nolliä, saattaa seuraavalla askeleella lähestyä ääretöntä tai käyttäytyä muuten patologisesti. Soveltuvan menetelmän täytyy tällaisissakin tilanteissa käyttäytyä stabiilisti. Paikallisesti suuret derivatan arvot ja navat on pystyttävä käsittelemään ja ohittamaan siten, että poikkeavassa kohdassa tapahtunut paikallisen virheen kasvu ei vaikuta radikaalisti tuloksen luotettavuuteen.

Käsiteltyjen potentiaalikuoppien ratkaisusta saatujen energiatilojen tarkkuuden perusteella voidaan yleisesti todeta, että neljännen kertaluvun Runge-Kutta-menetelmä soveltuu monen erilaisen ongelman ratkaisujen tutkimiseen. RK4 tuottaa varsin tarkkoja tuloksia nopeasti, kun askelpituus on verrattaen suuri. Saatujen tulosten valossa ei ole yllättävää, että RK4 on edelleen käytössä suuressa määrässä sovelluksia. Tämän lisäksi menetelmä on yksinkertainen soveltaa myös differentiaaliyhtälöryhmille ja ohjelmoida. Joidenkin potentiaalikuoppien kohdalla RK4 ei ollut soveltuvin menetelmä, mutta se silti puoltaa paikkaansa nopeuden ja muistinkäytön kannalta. Askelpituutta lyhentämällä päästiin yleensä korkeamman asteen menetelmien tarkkuuteen.

Numerovin ja Numerovin matriisimenetelmä soveltuvat hyvin SY:n ratkaisemiseen, kun potentiaalifunktio käyttäytyy rauhallisesti, eikä sisällä epäjatkovuuksia. Kuudennen kertaluvun menetelmät tuottavat tarkkoja tuloksia ja matriisimenetelmän etuna on, että matriisin diagonalisoinnilla saadaan kerralla matriisin kaikki ominaisarvot. On kuitenkin huomattava, että matriisimenetelmillä lasketut ylimmät tilat voivat olla hyvinkin epätarkkoja, sillä kanta on äärellinen. Menetelmät suoriutuvat hankalammistakin tapauksista, mutta vasta kun askelpituutta pienennetään riittävästi.

Hankalille, epäjatkovuuksia ja asymptootista äärettömyyttä sisältävillä tapauksilla erittäin toimivaksi menetelmäksi havaittiin Runge, Kuttan ja Fehlbergin menetelmä. Menetelmä on selvästi hankalampi ohjelmoida sisäisen logiikkansa ja suuren aputekijämääränsä takia, kuin käsitellyt neljännen kertaluvun menetelmät, mutta tarkkuuden vuoksi vaivannäkö kan-

nattaa. Koska menetelmä tarkkailee paikallista virhettään, se pystyy etenemään esimerkiksi napoja ja hyppäysepäjätkuvuuksia sisältävässä potentiaalissa, kunhan maksimivirhe ja -askelpituudet on määritelty hyvin. Näiden parametrien määrittelemisessä on jälleen kysymys kompromissista, sillä liian tiukat rajat pysäyttävät menetelmän ensimmäiseen epäjätkuuskohtaan, kun askelpituuden minimi saavutetaan ja laajat rajat lisäävät laskenta-aikaa ja muistin tarvetta, sillä askelpituus saattaa tippua ongelmakohdissa kohtuuttoman pieneksi.

Rungen, Kuttan ja Nyströmin menetelmän heikko suoriutuminen suurimmasta osasta ongelmia oli yllätys. Tämä menetelmä soveltuu suoraan toisen kertaluvun differentiaaliyhtälöiden ratkaisemiseen, mutta menetelmän tarkkuus oli monesti Eulerin menetelmän tasoa. Askelpituutta pienentämällä menetelmän virhe laskee nopeammin, kuin Eulerin menetelmällä, mutta tämä tehdään aina laskenta-ajan kustannuksella. RKN-menetelmää ei voi suositella käytettäväksi, kuin äärettömän potentiaalikuopan tapauksessa, jossa se tuotti erinomaisia tuloksia.

Saatujen tulosten perusteella jää vielä epäselväksi ovatko menetelmät menetelmäperheen sisällä toisiaan vastaavia. Toisin sanoen tuottavatko samaa kertalukua olevat menetelmät, joissa on eri aputekijöiden kertoimet, tuloksia samalla tarkkuudella. Jos eivät, millaiset kertoimet tuottavat tarkimmat tulokset eri potentiaalikuoppien tapauksissa? Sillä kertoimet ovat rationaalilukuja – kertoimien, ratkaisuyritteen, yritteen derivaatan ja potentiaalifunktion tulojen summien virheet voivat kasautua eri tavoilla eri kertoimille. Erityisesti tämä voi olla ongelma, kun potentiaalifunktio ei ole sileä.

Koska tätä työtä varten kirjoitettu ohjelmarunko sallii laajentamisen ja menetelmät on kuvattu yleiskäyttöisesti, ohjelmalle on mahdollista kuvaila uusia differentiaaliyhtälöitä, numeerisia menetelmiä ja potentiaalikuoppia. Potentiaalikuoppiin on mahdollista lisätä esimerkiksi sähkökenttä toinen hiukkanen tai jokin muu häiriö. Lisäksi tutkimuskentän laajentaminen esimerkiksi kolmeulotteisten ja epälineaaristen differentiaaliyhtälöiden tutkimiseen avaa uusia mahdollisuuksia ohjelman käyttöön. Käytettävissä olevat matriisimenetelmät soveltuvat monenlaisten Hamiltonin operaattoreiden matriisiesitysten käsittelemiseen ja numeeriset integrointimenetelmät soveltuvat pienin muutoksin stationaaristen kolmeulotteisten ongelmien ratkaisemiseen.

Vaikka yksiulotteinen, stationaarinen, Schrödingerin yhtälö on jo väistynyt lähes lelumallin asemaan tutkimuksessa, se on silti erittäin tärkeä väline kvanttimekaniikan ilmiöiden, käsitteiden ja perusteiden välittämisessä. Jo yksinkertaisten potentiaalien tapauksessa nähdään energiatilojen kvantittuminen ja tunneloituminen – ilmiöt jotka tässäkin työssä ovat jatkuvaa

ti läsnä. Petollisen yksinkertaiselta vaikuttavan differentiaaliyhtälön sisältä paljastuu eri tasoisten ongelmien kirjo, jotka haastavat ihmiset ja menetelmät vielä lähes sadan vuoden jälkeen. Ratkaistavien ongelmien määrä ja laatu inspiroivat kehittämään jo olemassaolevista numeerisista menetelmistä tietyille ongelmille paremmin soveltuvia versioita. Tässä työssä esitellyt menetelmät ovat yleiskäyttöisiä ja ratkaistuihin ongelmiin nähden vaihtelevasti sopivia. Voimme todeta, että yksikään näistä menetelmistä ei ole täysin yleiskäyttöinen, mutta useimmat ovat hyvin toimivia ja soveltuvat ainakin ongelmaan tutustumiseen.

## Viitteet

- [1] A.A.R. Chowdhury and A.G. Choudhury. *Quantum integrable systems*. Chapman and Hall/CRC Research Notes in Mathematics Series. 2004.
- [2] J. J. Sakurai. *Modern quantum mechanics*. Addison-Wesley Pub. Co, Reading, Mass, 1994.
- [3] F. Mandl. *Quantum Mechanics*. Wiley, New York, 1992.
- [4] Juha Haataja. *Numeeriset menetelmät käytännössä*. CSC-Tieteellinen laskenta, Espoo, 2002.
- [5] J.L. Buchanan and P.R. Turner. *Numerical Methods and Analysis*. International series in pure and applied mathematics. McGraw-Hill, 1992.
- [6] J.C. Butcher. *The numerical analysis of ordinary differential equations: Runge-Kutta and general linear methods*. Wiley-Interscience publication. J. Wiley, 1987.
- [7] Alejandro Garcia. *Numerical methods for physics*. Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J, 2000.
- [8] Veikko Purmonen. *Differentiaali- ja integraalilaskentaa usean reaali-muuttujan funktioille*. Jyväskylän Yliopisto, Jyväskylä, 2001.
- [9] Robert I McLachlan and G Reinout W Quispel. Splitting methods. *Acta Numerica*, 11(0):341–434, 2002.
- [10] M. Aunola. The discretized harmonic oscillator: Mathieu functions and a new class of generalized hermite polynomials. *Journal of Mathematical Physics*, 44(5):1913, 2003.
- [11] Matias Aunola. Explicit representations of pollaczek polynomials corresponding to an exactly solvable discretization of the hydrogen radial schrödinger equation. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 38(6):1279–1285, Feb 2005.
- [12] Erwin Kreyszig. *Advanced Engineering Mathematics*. John Wiley, New York, 1999.
- [13] Mohandas Pillai, Joshua Goglio, and Thad G. Walker. Matrix numerov method for solving schrödinger's equation. *American Journal of Physics*, 80(11):1017–1019, 2012.

- [14] Miloslav Znojil. Novel recurrent approach to the generalized suschrieffler-heeger hamiltonians. *Physical Review B*, 40(18):12468–12475, Dec 1989.
- [15] Erich Hückel. Quantum-theoretical contributions to the benzene problem. i. the electron configuration of benzene and related compounds. *Zeitschrift für Physik*, 70(3-4):204–286, Mar 1931.
- [16] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, New York, 1996.
- [17] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, and Brian P. Flannery. *Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 2007.
- [18] M.R. Spiegel and J. Liu. McGraw-Hill international editions. 1999.
- [19] Mary Boas. *Mathematical methods in the physical sciences*. Wiley, New York, 1983.
- [20] Sadri Hassani. *Mathematical Physics*. Springer, Berlin, 1999.
- [21] David J. Griffiths. *Introduction to Quantum Mechanics*. Prentice Hall, 1st edition, 8 1994.
- [22] Richard P. Feynman, Robert B. Leighton, and Matthew Sands. *The Feynman Lectures on Physics, Vol. 3*. Addison Wesley, 1 1971.
- [23] Stoyan JeleV-Vlaev, A. Enciso-Muñoz, and D. A. Contreras-Solorio. Electronic properties of quantum wells structures with gaussian potential profiles. *PIERS Online*, 5(2):141–144, 2009.
- [24] Saikat Nandi. The quantum gaussian well. *American Journal of Physics*, 78(12):1341–1345, 2010.
- [25] Francisco M. Fernandez. Quantum gaussian wells and barriers. *American Journal of Physics*, 79(7):752–754, 2011.
- [26] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24:89–110, 1 1928.

## A Tulostaulukot

### A.1 Harmoninen värähtelijä

Taulukko 7: Harmonisen värähtelijän energian ominaisarvot numeerisesti  $\tilde{E}_n$  ja analyttisesti  $E_n$ , kun askelpituus  $\xi = 0,2$  ja  $\omega = 1$ .

Menetelmä	$n$	$\tilde{E}_n$	$E_n$	$ E_n - \tilde{E}_n  \times 10^{-6}$
Euler	0	0,56	0,5	59604,02
	1	1,73	1,5	229864,75
	2	2,64	2,5	142271,45
	3	3,81	3,5	306366,57
	4	4,67	4,5	173975,95
RK4	0	0,50	0,5	6,85
	1	1,50	1,5	105,23
	2	2,50	2,5	464,81
	3	3,50	3,5	1232,30
	4	4,50	4,5	2561,15
Numerov	0	0,50	0,5	7,32
	1	1,50	1,5	44,55
	2	2,50	2,5	158,69
	3	3,50	3,5	398,56
	4	4,50	4,5	817,87
RKN	0	0,56	0,5	60413,21
	1	1,62	1,5	118281,25
	2	2,65	2,5	146460,57
	3	3,68	3,5	175434,57
	4	4,70	4,5	197664,18
RKF4(5)	0	0,50	0,5	10,51
	1	1,50	1,5	21,72
	2	2,50	2,5	21,03
	3	3,50	3,5	20,14
	4	4,50	4,5	4,77
Numerov- matriisi	0	0,50	0,5	6,28
	1	1,50	1,5	44,07
	2	2,50	2,5	157,70
	3	3,50	3,5	398,34
	4	4,50	4,5	817,75

Taulukko 8: Harmonisen värähtelijän energian ominaisarvot numeerisesti  $\tilde{E}_n$  ja analyttisesti  $E_n$ , kun askelpituus  $\xi = 0,1$  ja  $\omega = 1$ .

Menetelmä	$n$	$\tilde{E}_n$	$E_n$	$ E_n - \tilde{E}_n  \times 10^{-6}$
Euler	0	0,53	0,5	28974,85
	1	1,61	1,5	113142,54
	2	2,57	2,5	70909,28
	3	3,66	3,5	158634,39
	4	4,59	4,5	91710,39
RK4	0	0,50	0,5	0,24
	1	1,50	1,5	6,55
	2	2,50	2,5	32,82
	3	3,50	3,5	88,25
	4	4,50	4,5	185,73
Numerov	0	0,50	0,5	0,61
	1	1,50	1,5	3,66
	2	2,50	2,5	10,37
	3	3,50	3,5	25,63
	4	4,50	4,5	50,65
RKN	0	0,53	0,5	29437,50
	1	1,56	1,5	57793,42
	2	2,57	2,5	71901,71
	3	3,59	3,5	86033,07
	4	4,60	4,5	96738,46
RKF4(5)	0	0,50	0,5	5,49
	1	1,50	1,5	0,45
	2	2,50	2,5	9,91
	3	3,50	3,5	5,75
	4	4,50	4,5	1,04
Numerov- matriisi	0	0,50	0,5	0,39
	1	1,50	1,5	2,74
	2	2,50	2,5	9,79
	3	3,50	3,5	24,68
	4	4,50	4,5	50,57



Taulukko 9: Harmonisen värähtelijän energian ominaisarvot numeerisesti  $\tilde{E}_n$  ja analyttisesti  $E_n$ , kun askelpituus  $\xi = 0,01$  ja  $\omega = 1$ .

Menetelmä	$n$	$\tilde{E}_n$	$E_n$	$ E_n - \tilde{E}_n  \times 10^{-6}$
Euler	0	0,50	0,5	,76
	1	1,51	1,5	11137,09
	2	2,51	2,5	7355,35
	3	3,52	3,5	16303,10
	4	4,51	4,5	10226,44
RK4	0	0,50	0,5	0,61
	1	1,50	1,5	0,61
	2	2,50	2,5	0,61
	3	3,50	3,5	0,61
	4	4,50	4,5	0,62
Numerov	0	0,50	0,5	0,61
	1	1,50	1,5	1,22
	2	2,50	2,5	0,61
	3	3,50	3,5	1,22
	4	4,50	4,5	0,61
RKN	0	0,50	0,5	2807,01
	1	1,51	1,5	5654,91
	2	2,51	2,5	7052,61
	3	3,51	3,5	8475,95
	4	4,51	4,5	9524,53
RKF	0	0,50	0,5	9,16
	1	1,50	1,5	132,45
	2	2,50	2,5	120,24
	3	3,50	3,5	3,05
	4	4,50	4,5	6,72
Numerov- matriisi	0	0,50	0,5	$44,00 \times 10^{-6}$
	1	1,50	1,5	$0,28 \times 10^{-3}$
	2	2,50	2,5	$0,98 \times 10^{-3}$
	3	3,50	3,5	$2,47 \times 10^{-3}$
	4	4,50	4,5	$5,04 \times 10^{-3}$

## A.2 Ääretön potentiaalikuoppa

Taulukko 10: Äärettömän potentiaalikuopan energian ominaisarvot numeerisesti  $\tilde{E}_n$  ja analyttisesti  $E_n$ , kun askelpituus  $\xi = 0,2$ .

Menetelmä	$n$	$\tilde{E}_n$	$E_n$	$ E_n - \tilde{E}_n  \times 10^{-6}$
Euler	1	0,0478	0,0493	1556,3960
	2	0,1922	0,1974	5209,9758
	3	0,4424	0,4441	1747,3753
	4	0,7578	0,7896	31810,3931
	5	1,2012	1,2337	32470,7602
RK4	1	0,0493	0,0493	0,6059
	2	0,1974	0,1974	0,0148
	3	0,4441	0,4441	7,9958
	4	0,7896	0,7896	49,9585
	5	1,2339	1,2337	189,1519
Numerov	1	0,0497	0,0493	372,3149
	2	0,1973	0,1974	133,2959
	3	0,4285	0,4441	15621,5770
	4	0,7998	0,7896	10220,9544
	5	1,2226	1,2337	11104,2333
RKN	1	0,0493	0,0493	0,0005
	2	0,1974	0,1974	2,1966
	3	0,4441	0,4441	5,8564
	4	0,7896	0,7896	72,0172
	5	1,2339	1,2337	182,3736
Numerov- matriisi	1	0,0474	0,0493	1916,2467
	2	0,1897	0,1974	7665,1576
	3	0,4269	0,4441	17248,2718
	4	0,7589	0,7896	30671,5850
	5	1,1857	1,2337	47950,7250
RKF4(5)	1	0,0494	0,0493	0,0001
	2	0,1974	0,1974	0,0002
	3	0,4441	0,4441	0,0049
	4	0,7896	0,7896	0,0579
	5	1,2337	1,2337	0,3494

Taulukko 11: Äärettömän potentiaalikuopan energian ominaisarvot numeerisesti  $\tilde{E}_n$  ja analyttisesti  $E_n$ , kun askelpituus  $\xi = 0,1$ 

Menetelmä	$n$	$\tilde{E}_n$	$E_n$	$ E_n - \tilde{E}_n  \times 10^{-6}$
Euler	1	0,049	0,0493	781,2495
	2	0,195	0,1974	2599,5838
	3	0,444	0,4441	547,8074
	4	0,774	0,7896	15243,3843
	5	1,219	1,2337	14453,4081
RK4	1	0,049	0,0493	0,0005
	2	0,197	0,1974	0,7069
	3	0,444	0,4441	0,2883
	4	0,790	0,7896	3,1977
	5	1,234	1,2337	11,9239
Numerov	1	0,049	0,0493	1,2202
	2	0,197	0,1974	0,2441
	3	0,444	0,4441	0,2457
	4	0,790	0,7896	1,2214
	5	1,234	1,2337	3,1711
RKN	1	0,049	0,0493	0,0165
	2	0,197	0,1974	0,7069
	3	0,444	0,4441	0,2883
	4	0,790	0,7896	6,8598
	5	1,234	1,2337	14,3653
Numerov- matriisi	1	0,048	0,0493	972,3512
	2	0,194	0,1974	3889,4160
	3	0,435	0,4441	8751,2965
	4	0,774	0,7896	15558,3891
	5	1,209	1,2337	24311,7257
RKF4(5)	1	0,049	0,0493	0,0005
	2	0,197	0,1974	0,0002
	3	0,444	0,4441	0,0001
	4	0,790	0,7896	0,0579
	5	1,234	1,2337	0,0049

Taulukko 12: Äärettömän potentiaalikuopan energian ominaisarvot numeerisesti  $\tilde{E}_n$  ja analyttisesti  $E_n$ , kun askelpituus  $\xi = 0,01$ .

Menetelmä	$n$	$\tilde{E}_n$	$E_n$	$ E_n - \tilde{E}_n  \times 10^{-6}$
Euler	1	0,0493	0,0493	78,7374
	2	0,1971	0,1974	259,3463
	3	0,4441	0,4441	26,1257
	4	0,7881	0,7896	1438,3864
	5	1,2324	1,2337	1256,3824
RK4	1	0,0493	0,0493	0,0067
	2	0,1974	0,1974	0,5573
	3	0,4441	0,4441	0,4909
	4	0,7896	0,7896	0,3981
	5	1,2337	1,2337	0,2789
Numerov	1	0,0493	0,0493	1,2202
	2	0,1974	0,1974	0,2441
	3	0,4441	0,4441	0,2457
	4	0,7896	0,7896	0,0007
	5	1,2337	1,2337	0,7304
RKN	1	0,0493	0,0493	0,0001
	2	0,1974	0,1974	0,2295
	3	0,4441	0,4441	0,4909
	4	0,7896	0,7896	0,3981
	5	1,2337	1,2337	0,2789
Numerov-matriisi	1	0,0492	0,0493	98,5482
	2	0,1970	0,1974	394,1928
	3	0,4432	0,4441	886,9338
	4	0,7880	0,7896	1576,7712
	5	1,2312	1,2337	2463,7052
RKF4(5)	1	0,0493	0,0493	0,0011
	2	0,1974	0,1974	0,0038
	3	0,4441	0,4441	0,0013
	4	0,7896	0,7896	0,0150
	5	1,2337	1,2337	0,0913

### A.3 Vedynekaltainen atomi

Taulukko 13: Vedynekaltaisen atomin energian ominaisarvot numeerisesti  $\tilde{E}_n$  ja analyttisesti  $E_n = -\frac{1}{2n^2}$ , kun askelpituus  $\xi = 0,2$ .

Menetelmä	$n$	$\tilde{E}_n$	$E_n$	$ E_n - \tilde{E}_n  \times 10^{-6}$
Euler	1	-0,4665	$-\frac{1}{2}$	33471,6564
	2	-0,1205	$-\frac{1}{8}$	4528,0576
	3	-0,0540	$-\frac{1}{18}$	1541,6888
	4	-0,0238	$-\frac{1}{32}$	7428,7442
RK4	1	-0,5001	$-\frac{1}{2}$	51,3703
	2	-0,1250	$-\frac{1}{8}$	3,0198
	3	-0,0554	$-\frac{1}{18}$	133,4806
	4	-0,0246	$-\frac{1}{32}$	6612,3814
Numerov	1	-0,4762	$-\frac{1}{2}$	23807,9834
	2	-0,1228	$-\frac{1}{8}$	2196,0415
	3	-0,0550	$-\frac{1}{18}$	537,8504
	4	-0,0247	$-\frac{1}{32}$	6538,0761
RKN	1	-0,3704	$-\frac{1}{2}$	129628,2966
	2	-0,3603	$-\frac{1}{8}$	235273,4183
	3	-0,1061	$-\frac{1}{18}$	50553,4757
	4	0,0298	$-\frac{1}{32}$	61039,9667
Numerov- matriisi	1	-0,4623	$-\frac{1}{2}$	37711,3946
	2	-0,1201	$-\frac{1}{8}$	4869,9394
	3	-0,0477	$-\frac{1}{18}$	7860,0384
	4		$-\frac{1}{32}$	31250,0000
RKF4(5)	1	-0,5001	$-\frac{1}{2}$	109,4034
	2	-0,1250	$-\frac{1}{8}$	15,5090
	3	-0,0554	$-\frac{1}{18}$	127,0849
	4	-0,0246	$-\frac{1}{32}$	6607,2617

Taulukko 14: Vedynekaltaisen atomin energian ominaisarvot numeerisesti  $\tilde{E}_n$  ja analyttisesti  $E_n$ , kun askelpituus  $\xi = 0,1$ .

Menetelmä	$n$	$\tilde{E}_n$	$E_n$	$ E_n - \tilde{E}_n  \times 10^{-6}$
Euler	1	-0,4692	$\frac{1}{2}$	30835,4662
	2	-0,1213	$\frac{1}{8}$	3683,9070
	3	-0,0490	$\frac{1}{18}$	6558,3916
	4	0,0188	$\frac{1}{32}$	50068,7502
RK4	1	-0,4999	$\frac{1}{2}$	1,8718
	2	-0,1247	$\frac{1}{8}$	256,1726
	3	-0,0498	$\frac{1}{18}$	5745,4033
	4	0,0169	$\frac{1}{32}$	48121,7288
Numerov	1	-0,4970	$\frac{1}{2}$	2985,2295
	2	-0,1246	$\frac{1}{8}$	373,5357
	3	-0,0553	$\frac{1}{18}$	244,8915
	4	-0,0246	$\frac{1}{32}$	6704,1105
RKN	1	-0,4186	$\frac{1}{2}$	81427,7617
	2	-0,1142	$\frac{1}{8}$	10750,3645
	3	-0,0522	$\frac{1}{18}$	3358,2602
Numerov- matriisi	1	-0,4820	$\frac{1}{2}$	17961,1801
	2	-0,1227	$\frac{1}{8}$	2276,5127
	3	-0,0547	$\frac{1}{18}$	825,3790
	4	-0,0241	$\frac{1}{32}$	7188,4985
RKF4(5)	1	-0,5000	$\frac{1}{2}$	18,1562
	2	-0,1250	$\frac{1}{8}$	4,9522
	3	-0,0554	$\frac{1}{18}$	127,0853
	4	-0,0246	$\frac{1}{32}$	6607,2617

Taulukko 15: Vedynekaltaisen atomin energian ominaisarvot numeerisesti  $\tilde{E}_n$  ja analyttisesti  $E_n$ , kun askelpituus  $\xi = 0,01$ .

Menetelmä	$n$	$\tilde{E}_n$	$E_n$	$ E_n - \tilde{E}_n  \times 10^{-6}$
Euler	1	-0,4805	$\frac{1}{2}$	19507,4463
	2	-0,1225	$\frac{1}{8}$	2475,5896
	3	-0,0547	$\frac{1}{18}$	891,8633
	4	-0,0240	$\frac{1}{32}$	7224,1274
	5	0,1103	$\frac{1}{50}$	130278,8971
RK4	1	-0,5000	$\frac{1}{2}$	1,1763
	2	-0,1250	$\frac{1}{8}$	0,5996
	3	-0,0554	$\frac{1}{18}$	130,7612
	4	-0,0246	$\frac{1}{32}$	6610,7325
	5	0,1131	$\frac{1}{50}$	133097,5006
Numerov	1	-0,5000	$\frac{1}{2}$	32,3486
	2	-0,1250	$\frac{1}{8}$	3,6635
	3	-0,0554	$\frac{1}{18}$	132,5798
	4	-0,0246	$\frac{1}{32}$	6611,3218
	5	0,1146	$\frac{1}{50}$	134573,3307
RKN	1	-0,5755	$\frac{1}{2}$	75493,7255
	2	-0,1339	$\frac{1}{8}$	8869,4711
	3	-0,0581	$\frac{1}{18}$	2512,2063
	4	-0,0267	$\frac{1}{32}$	4508,1233
	5		$\frac{1}{50}$	20000,0000
Numerov- matriisi	1	-0,4758	$\frac{1}{2}$	24173,8089
	2	-0,1280	$\frac{1}{8}$	3026,8332
	3	-0,0545	$\frac{1}{18}$	1072,8854
	4	0,0148	$\frac{1}{32}$	46023,4140
	5	0,1102	$\frac{1}{50}$	130229,4568
RKF4(5)	1	-0,5000	$\frac{1}{2}$	1,7519
	2	-0,1250	$\frac{1}{8}$	3,2717
	3	-0,0554	$\frac{1}{18}$	128,4590
	4	-0,0246	$\frac{1}{32}$	6665,4969
	5	0,1131	$\frac{1}{50}$	133097,5006

## A.4 Äärellinen potentiaaliukuoppa

Taulukko 16: Äärellisen potentiaaliukuopan energian ominaisarvot numeerisesti  $\tilde{E}_n$  ja analyttisesti  $E_n$ , kun askelpituus  $\xi = 0,2$ .

Menetelmä	$n$	$\tilde{E}_n$	$E_n$	$ E_n - \tilde{E}_n  \times 10^{-6}$
Euler	0	-4,8276	-4,8446	17049,1272
	1	-4,3426	-4,3808	38264,6495
	2	-3,5111	-3,6166	105412,5632
	3	-2,2936	-2,5697	276024,3834
	4	-0,9110	-1,2847	373719,9788
RK4	0	-4,8375	-4,8446	7120,5562
	1	-4,3525	-4,3808	28348,6239
	2	-3,5533	-3,6166	63224,9875
	3	-2,4593	-2,5697	110341,9364
	4	-1,1222	-1,2847	162562,7354
Numerov	0	-4,8490	-4,8446	4356,8171
	1	-4,3651	-4,3808	15712,1190
	2	-3,6297	-3,6166	13123,1067
	3	-2,7029	-2,5697	133264,6243
	4	-1,3656	-1,2847	80841,8680
RKN	0	-4,8329	-4,8446	11738,5131
	1	-4,3344	-4,3808	46448,0848
	2	-3,5143	-3,6166	102313,9657
	3	-2,3951	-2,5697	174611,1429
	4	-1,0355	-1,2847	249246,3467
Numerov- matriisi	0	-4,8458	-4,8446	1119,6350
	1	-4,3851	-4,3808	4238,7810
	2	-3,6252	-3,6166	8606,0961
	3	-2,5825	-2,5697	12791,3723
	4	-1,2987	-1,2847	13952,2272
RKF4(5)	0	-4,8446	-4,8446	9,9174
	1	-4,3808	-4,3808	7,9896
	2	-3,6166	-3,6166	8,5505
	3	-2,5696	-2,5697	25,3720
	4	-1,2862	-1,2847	1518,7247



Taulukko 17: Äärellisen potentiaalikuopan energian ominaisarvot numeerisesti  $\tilde{E}_n$  ja analyttisesti  $E_n$ , kun askelpituus  $\xi = 0,1$ .

Menetelmä	$n$	$\tilde{E}_n$	$E_n$	$ E_n - \tilde{E}_n  \times 10^{-6}$
Euler	0	-4,8299	-4,8446	14771,6476
	1	-4,3366	-4,3808	44221,1650
	2	-3,5073	-3,6166	109294,6890
	3	-2,3280	-2,5697	241645,0601
	4	-0,9563	-1,2847	328440,8743
RK4	0	-4,8429	-4,8446	1760,0745
	1	-4,3738	-4,3808	6992,0390
	2	-3,6010	-3,6166	15517,3176
	3	-2,5428	-2,5697	26843,4224
	4	-1,2456	-1,2847	39133,1756
Numerov	0	-4,8393	-4,8446	5356,3177
	1	-4,3596	-4,3808	21277,3098
	2	-3,5694	-3,6166	47180,8529
	3	-2,4882	-2,5697	81433,8670
	4	-1,1667	-1,2847	118011,8955
RKN	0	-4,8330	-4,8446	11640,8305
	1	-4,3348	-4,3808	46088,1647
	2	-3,5150	-3,6166	101609,0421
	3	-2,3960	-2,5697	173683,4076
	4	-1,0376	-1,2847	247149,3858
Numerov- matriisi	0	-4,8503	-4,8446	5633,9985
	1	-4,4031	-4,3808	22277,7299
	2	-3,6656	-3,6166	49025,5249
	3	-2,6534	-2,5697	83701,7775
	4	-1,4046	-1,2847	119893,3964
RKF4(5)	0	-4,8446	-4,8446	0,2319
	1	-4,3808	-4,3808	10,7631
	2	-3,6166	-3,6166	38,5753
	3	-2,5697	-2,5697	5,7476
	4	-1,2847	-1,2847	22,3325

Taulukko 18: Äärellisen potentiaalikuopan energian ominaisarvot numeerisesti  $\tilde{E}_n$  ja analyttisesti  $E_n$ , kun askelpituus  $\xi = 0,01$ .

Menetelmä	$n$	$\tilde{E}_n$	$E_n$	$ E_n - \tilde{E}_n  \times 10^{-6}$
Euler	0	-4,8432	-4,8446	1411,6364
	1	-4,3765	-4,3808	4388,5388
	2	-3,6052	-3,6166	11343,3425
	3	-2,5451	-2,5697	24563,9073
	4	-1,2530	-1,2847	31752,5749
RK4	0	-4,8444	-4,8446	182,7818
	1	-4,3801	-4,3808	724,3272
	2	-3,6150	-3,6166	1599,9594
	3	-2,5669	-2,5697	2746,2852
	4	-1,2808	-1,2847	3956,4302
Numerov	0	-4,8441	-4,8446	549,1888
	1	-4,3787	-4,3808	2175,7462
	2	-3,6118	-3,6166	4807,8085
	3	-2,5614	-2,5697	8251,4908
	4	-1,2728	-1,2847	11883,9588
RKN	0	-4,8435	-4,8446	1107,2975
	1	-4,3765	-4,3808	4386,6864
	2	-3,6069	-3,6166	9684,3510
	3	-2,5531	-2,5697	16607,2332
	4	-1,2608	-1,2847	23878,7489
Numerov-matriisi	0	-4,8452	-4,8446	552,0883
	1	-4,3830	-4,3808	2186,7909
	2	-3,6214	-3,6166	4826,4378
	3	-2,5779	-2,5697	8274,3884
	4	-1,2966	-1,2847	11902,0241
RKF4(5)	0	-4,8446	-4,8446	2,2012
	1	-4,3808	-4,3808	18,9354
	2	-3,6166	-3,6166	0,9062
	3	-2,5697	-2,5697	14,1498
	4	-1,2847	-1,2847	17,8227

## B Algoritmi ominaisenergian etsimiseksi automaattisesti

---

### Algorithm 1 Ominaisarvon haarukointi

---

```

1: procedure HAARUKOINTI( $\epsilon, E, \Delta E, \Delta E_{min}$ )
2:    $E = E_0$  ▷ Energian alkuarvaus
3:    $(\psi_+, \psi'_+, \psi_-, \psi'_-) = \text{laske}()$  ▷ Laske uusi ratkaisuyrite.
4:    $D_0 = \frac{\psi'_+(x_l) - \psi'_-(x_l)}{\psi_+(x_l) - \psi_-(x_l)}$  ▷ Laske derivaattojen erotus
5:    $E = E + \Delta E$  ▷ Uusi energia
6:    $(\psi_+, \psi'_+, \psi_-, \psi'_-) = \text{laske}()$  ▷ Laske uusi ratkaisuyrite.
7:    $D_1 = \frac{\psi'_+(x_l) - \psi'_-(x_l)}{\psi_+(x_l) - \psi_-(x_l)}$  ▷ Laske uusi derivaattojen erotus
8:   while  $|D_0| < |D_1|$  do
9:      $E = E + \Delta E$ 
10:     $D_0 = D_1$ 
11:     $(\psi_+, \psi'_+, \psi_-, \psi'_-) = \text{laske}()$ 
12:     $D_1 = \frac{\psi'_+(x_l) - \psi'_-(x_l)}{\psi_+(x_l) - \psi_-(x_l)}$ 
13:  end while
14:  while  $(\Delta E > \Delta E_{min}) \ \&\& \ (E > E_0)$  do
15:    while  $|D_0| > |D_1|$  do
16:       $E = E + \Delta E$ 
17:       $D_0 = D_1$ 
18:       $(\psi_+, \psi'_+, \psi_-, \psi'_-) = \text{laske}()$ 
19:       $D_1 = \frac{\psi'_+(x_l) - \psi'_-(x_l)}{\psi_+(x_l) - \psi_-(x_l)}$ 
20:    end while
21:     $\Delta E = -\frac{1}{2}\Delta E$ 
22:     $D_0 = D_1$ 
23:     $(\psi_+, \psi'_+, \psi_-, \psi'_-) = \text{laske}()$ 
24:     $D_1 = \frac{\psi'_+(x_l) - \psi'_-(x_l)}{\psi_+(x_l) - \psi_-(x_l)}$ 
25:  end while
26: end procedure

```

---